

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1925-1926

N° 13

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE des Chlorhydrates liquides de Pinène

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1926

PAR

Charles CACHAT

Pharmacien de première classe de la Faculté de Paris

JURY { MM. M. DELÉPINE, *Président.*
E. TASSILLY, *Chargé de Cours.*
A. DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1925-1926

N° 13

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE des Chlorhydrates liquides de Pinène

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1926

PAR

Charles CACHAT

Pharmacien de première classe de la Faculté de Paris

JURY { MM. M. DELÉPINE, *Président.*
E. TASSILLY, *Chargé de Cours.*
A. DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49

1926

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ,  I.
PERROT, *Assesseur*, O. ,  I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ,  I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C.  ,  I.	Botanique générale.
H. GAUTIER O.  ,  I.	Chimie minérale.
RADAIS, O.  ,  I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C.  ,  I.	Chimie organique.
PERROT, O.  ,  I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE,  ,  I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut,  ,  I.	Physique.
GRIMBERT,  ,  I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O.  ,  I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O.  ,  I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET,  ,  I.	Toxicologie.
BOUGAULT,  ,  I.	Chimie analytique.
GORIS,  ,  I.	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. GUIGNARD, C. ,  I. et H. GAUTIER, O. ,  I.

Professeur honoraire : MM. VILLIERS, ,  I. MOUREU, G. O. ,  I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY,  ,  I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT,  ,  I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ,  ,  I.	Cryptogamie.
GUÉRIN,  ,  I.	Botanique.



AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET,  ,  I.	MM. GUÉRIN,  ,  I.	MM. LAUNOY,  ,  I.
DAMIENS, O. A.	LUTZ,  ,  I.	HÉRISSEY,  ,  I.
TASSILLY,  ,  I.		

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ,  ,  I.	Chimie générale.
COUSIN,  ,  I.	Chimie analytique.
SOUÈGES,  ,  I.	Micrographie.
LEROUX,  ,  I.	Physique.
DEVAL,  ,  I.	Microbiologie.
FRANÇOIS,  ,  I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BARRAU-DIHIGO, ,  I.

AU DOCTEUR ÉMILE ROUX,
Membre de l'Institut,
Directeur de l'Institut Pasteur.

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE,
MONSIEUR LE PROFESSEUR DELÉPINE,
Officier de la Légion d'Honneur,
Professeur à la Faculté de Pharmacie,
Pharmacien des Hôpitaux.

Hommage de profonde reconnaissance.

A MON JURY DE THÈSE.

A MONSIEUR CHARONNAT,
Pharmacien des Hôpitaux,
Préparateur à la Faculté de Pharmacie.

Témoignage de vive gratitude.

A MES PARENTS,

*Je dédie ce travail, faible
témoignage de reconnaissance
et de fervente affection.*

A MA FAMILLE.

INTRODUCTION

Depuis plus d'un siècle de nombreux chimistes se sont attaqués au problème des chlorhydrates de pinène, soit pour déterminer la composition chimique des différentes sortes d'essence de térébenthine, soit pour fixer la formule de constitution du pinène ou de ses nombreux isomères, soit enfin pour réaliser la synthèse du camphre.

On sait que dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le pinène, on obtient simultanément une masse cristalline de monochlorhydrate solide et des produits huileux presque toujours colorés, en plus ou moins grande quantité, suivant le mode opératoire suivi et la température à laquelle se passe la réaction.

Le monochlorhydrate solide pouvant s'obtenir en grande quantité et étant facile à purifier a fait l'objet de très nombreux travaux qui ont déterminé exactement sa composition chimique. On sait aujourd'hui qu'il est constitué surtout par le mélange des chlorures de bornyle et d'isobornyle. On est moins bien fixé sur les chlorhydrates liquides qui accompagnent toujours le corps cristallisé précédent, quoique la littérature chimique les concernant soit relativement abondante ; cela tient au moindre intérêt qu'offrent ces corps, à la très grande difficulté de les obtenir exempts de la forme solide et surtout à la complexité de leur composition.

Si l'on compare les différents mémoires concernant ces corps on y sent de nombreuses incertitudes, sinon même des contradictions ; aussi, dans l'état actuel de nos connaissances, une grande confusion continue à régner sur cette partie délicate de la chimie des terpènes.

Il est vraisemblable qu'au début, l'acide produit un double

effet, il s'engage dans l'éthérification et transforme l'essence non combinée ; ensuite, à mesure que progresse la chlorhydratation à côté du produit fondamental se forment les chlorhydrates des carbures nés dans la phase initiale ; aussi comme l'écrivait en 1924 le professeur Delépine (1) : « C'est leur mélange dans lequel se trouve un peu de chlorure de fenchyle qui constitue les chlorhydrates liquides ; ce sont des produits hétérogènes au premier chef ainsi que le montre leur fractionnement. »

M. Delépine m'a chargé de reprendre ces recherches dont les résultats publiés jusqu'à ce jour sont si divergents et d'y joindre un historique aussi complet que possible. J'ai exécuté ces travaux avec des espèces chimiques aussi pures que possible, car on sait que les diverses essences de térébenthine n'ont pas la même composition.

Voici l'ordre suivi dans ce travail :

PREMIÈRE PARTIE. — Histoire des chlorhydrates liquides de pinène.

DEUXIÈME PARTIE. — *Chapitre premier.* — Etude des corps liquides obtenus par action de l'acide chlorhydrique sec sur du pinène sec, maintenu dans la glace fondante.

Chapitre II. — Etude des corps liquides obtenus par action de l'acide chlorhydrique sec sur du pinène dissous dans l'alcool absolu.

CONCLUSION.

Je n'ai pas cru devoir, dans la partie historique, faire mention des travaux spécialement consacrés aux chlorhydrates solides et m'en suis tenu à ce qui concernait les chlorhydrates liquides.

Avant d'entrer dans le détail de ces modestes pages, je ne veux pas manquer l'occasion qui m'est offerte de remercier bien vivement M. le professeur Delépine de m'avoir accueilli dans son laboratoire ; je lui exprime de plus ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il porta à mon travail et les précieux conseils qu'il ne cessa de me prodiguer durant le cours de ces recherches.

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 35, p. 1480, 1924.

Je tiens aussi à remercier M. Charonnat, pharmacien des hôpitaux et préparateur à la chaire d'hydrologie et d'hygiène. Sa sympathie a soutenu mon courage et ses sages conseils m'ont évité bien de fausses manœuvres.

Un cordial merci à tous mes bons camarades de laboratoire qui tous se sont appliqués à faciliter ma tâche.

AVERTISSEMENT

Les travaux dont nous allons parler s'étendent sur plus d'un siècle de durée. Aussi conçoit-on que des termes très variés aient été utilisés. Voici quelques-unes des synonymies survenues au cours du temps.

Huile de térébenthine = essence de térébenthine = huile essentielle de térébenthine.

Camphre artificiel = chlorhydrate solide de pinène = chlorhydrate solide de térébenthène.

Base d'un chlorhydrate = carbure qui se combine à l'acide chlorhydrique.

Camphène pour Dumas = carbure préexistant dans l'essence de térébenthine et qu'on sort du chlorhydrate solide par la chaux (obtenu impur jusqu'à Berthelot).

Camphène pour Soubeiran et Capitaine = carbure qui formera le chlorhydrate solide. Térébène : carbure qu'on sort du même chlorhydrate.

Pencylène pour les mêmes = carbure qui formera le chlorhydrate liquide. Térébilène : carbure qu'on sort de ce chlorhydrate.

Térébène pour Deville : le térébilène précédent ou celui que l'acide sulfurique forme avec l'essence.

Camphène pour Berthelot = le sens actuel.

Térébenthène pour Berthelot, Riban = fraction de tête des essences de térébenthine lévogyres, devenue pinène, puis α -pinène, et pinène β (nopinène).

Australène = pinène dextrogyre.

Terpilène = carbures régénérés des dichlorhydrates = dipentène ou (d + l) limonène.

Citrène = d limonène.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Histoire des chlorhydrates liquides de pinène

KIND (1803). — En 1803, un apothicaire d'Eutin nommé Kind (1), voulant apporter un perfectionnement à la préparation de la « *Liquor Arthriticus Pottii* » (2), employée alors avec succès « pour réduire les nodus arthritiques et autres grosseurs opiniâtres », fit agir pour la première fois de l'acide chlorhydrique gazeux sur de l'essence de térébenthine ordinaire ; jusqu'alors on n'avait employé que la solution aqueuse de cet acide.

Il relia une cornue tubulée à deux flacons laveurs contenant autant d'essence de térébenthine ordinaire qu'il y avait de chlorure de sodium dans la cornue. Il introduisit ensuite dans celle-ci un poids d'acide sulfurique concentré égal à la moitié du sel employé. Il chauffa progressivement ce mélange acide. Le gaz barbota dans l'essence ; celle-ci prit une teinte jaune, puis brune et devint brun foncé à la fin de l'opération. Pendant ce temps la masse s'échauffa,

(1) On écrit souvent aussi Kindt. — Observations sur un mode de production artificielle du camphre par M. l'apothicaire Kind d'Eutin, *Trommdorf's Journ. der Pharm.* t. 11, 2^{me} partie, p. 132, 1803.

(2) *Liquor Arthriticus Pottii* ou Savon, Liqueur, Esprit arthritique, Liniment résolutif de Pott. Se prépare avec :

Essence de térébenthine ordinaire.....	60 gr.
Acide chlorhydrique ordinaire.....	30 gr.

Kind indique pour plus amples détails : *Observ. chim. Collect. J*, p 94.

et après refroidissement le liquide s'était transformé, presque en totalité, en un solide cristallin que l'auteur prit pour du camphre.

On sait que ces cristaux constituent le monochlorhydrate solide de pinène, inscrit dans un grand nombre d'ouvrages sous le nom de camphre de Kind.

L'auteur cherche à expliquer le brunissement de la liqueur en disant que la grande tendance que montre l'acide chlorhydrique pour s'unir à l'eau a pour effet de faire entrer en combinaison les divers éléments existant dans l'essence de térébenthine, et le carbone, mis ainsi en liberté, colore le liquide.

Il est très difficile de se rendre compte de la nature des produits obtenus par Kind dans sa réaction, car il est parti d'une essence impure et dans son mémoire il n'est dit nulle part qu'il essaya de se mettre l'abri complet de l'humidité ; d'autre part, il n'a rien fait pour empêcher la masse de s'échauffer ; il est donc assez vraisemblable qu'à côté des monochlorhydrates liquide et solide de pinène, il dut obtenir une assez grande quantité de bichlorhydrate de dipentène.

TROMMSDORF (1803). — La même année, Trommsdorf (1) cherchant à affranchir son pays de l'obligation d'acheter le camphre très cher à l'étranger, voulut industrialiser la découverte de Kind.

Il refit l'expérience précédente en y apportant quelques modifications.

Ce chimiste prit deux grands flacons de Woulf munis chacun d'un tube de sûreté. Dans le premier, il mit huit onces d'essence de térébenthine, dans le second, huit onces d'eau. Il relia les deux flacons entre eux, puis le tout avec une cornue reposant sur du sable.

Il introduisit dans la cornue huit onces de chlorure de sodium fondu, encore chaud, et quatre onces d'acide sulfurique pur et concentré. Le gaz chlorhydrique se dégagait, traversa la térébenthine, et fut complètement absorbé dans

(1) *Trommsdorf's Journ. der Pharm.*, t. 11, 2^e partie, p. 135, 1803.

le flacon renfermant de l'eau. L'opération dura quatre heures.

L'essence présenta les changements suivants. Elle prit d'abord une faible teinte jaune citron, puis devint trouble et de petites gouttelettes rouges, isolées, apparurent sur les parois du flacon. A partir de ce moment, la couleur devint rouge brun, ne cessa de foncer, et la cristallisation commença. Après 24 heures de repos, la plus grande partie de la térébenthine était devenue une masse solide cristalline et un liquide brun la surnageait.

L'auteur étudia ensuite longuement les propriétés du corps solide soigneusement essoré et les compare à celles du camphre naturel ; il y remarque des différences importantes, mais il soupçonne déjà que ce produit pourrait servir un jour à préparer synthétiquement le camphre.

Trommsdorf donne une explication de la formation des parties cristallisées, en disant que l'acide chlorhydrique par sa grande affinité pour l'eau amène une partie de l'hydrogène de l'essence de térébenthine à se combiner avec l'oxygène ; les autres composants de l'essence se trouvent alors dans les proportions requises pour former du camphre. Cette explication n'a évidemment qu'une valeur documentaire.

Les liquides bruns qui surnageaient la partie cristallisée ou qui provenaient de l'essorage des cristaux, furent réunis et soumis de nouveau à l'action de l'acide chlorhydrique. L'auteur crut alors avoir provoqué une décomposition, car la nouvelle substance cristallisée obtenue n'avait plus comme précédemment une forte odeur camphrée. Après essorage il recueillit encore un liquide brun, huileux, très foncé.

La masse solide du début pesait 1 once 6 drachmes, et l'ensemble des cristallisations successives provenant des liquides bruns, pesait 3 drachmes.

Lorsque les liquides huileux n'abandonnèrent plus de cristaux, ils furent soumis à la distillation. Par décomposition, ils abandonnèrent de l'acide chlorhydrique libre et une huile de couleur très foncée. Dans la cornue, restait un abondant résidu de charbon.

L'auteur répéta une seconde fois toutes ces expériences avec le même dispositif en employant moitié de chlorure de sodium : il constata un même rendement en liquide et en solide que dans l'essai précédent ; cela n'a rien d'étonnant, le chlorure de sodium étant en excès dans la première expérience n'avait pas été attaqué davantage que dans la seconde.

Comme dans le mémoire précédent, rien n'a été tenté pour se garantir contre l'humidité et pour empêcher l'essence de s'échauffer pendant la réaction et surtout au moment de la cristallisation.

On trouve dans les *Annales de Chimie* [1], t. 51, p. 270, an XII, un rapport de Cluzel, Chomet et Boullay, lu à la Société de Pharmacie, sur cette fameuse production artificielle de camphre. Les auteurs disent avoir répété les expériences de Trommsdorf sur quatre livres d'huile de térébenthine et obtenu des résultats satisfaisants quant à la préparation. Ils se posèrent de nombreuses questions à ce sujet et, entre autres, après avoir noté de grandes différences entre le camphre des pharmacies et le camphre artificiel, ils s'occupèrent longuement de la liqueur, dite *eau-mère de camphre*. Ils la distillèrent même et obtinrent un liquide ambré très léger, très combustible. D'après eux le produit solide peut être évalué à la moitié environ de la quantité d'essence employée ; ils eurent donc également beaucoup de liquide.

GEHLEN (1806). — Toutes ces expériences excitèrent une vive curiosité et en 1806, Gehlen les rapportait longuement dans le *Journal der Chemie* en y ajoutant les siennes propres (1) ; il en avait fait l'objet d'une conférence en février 1805 devant la Société pharmaceutique de Berlin, le jour anniversaire de sa fondation. Avec le gaz chlorhydrique, il retrouve à fort peu de chose près les résultats de Boullay, Cluzel, et Chomet. Il fit même réagir l'acide fluorhydrique, le gaz sulfureux, l'ammoniaque, mais n'obtint aucun résultat ; il nota que le chlorhydrate solide était accompagné de liquide, que la

(1) A. F. GEHLEN, *N. allg. Journ. der Chemie*, t. 6, p. 458, 1806.

réaction avait lieu sans dégagement de gaz et que, partant, ces corps devaient être composés des parties de leurs constituants.

Toutefois, Gehlen avait sur la partie liquide en raison de sa couleur noire des idées un peu spéciales ; il pensait que l'essence contenait une partie très carbonée qui en s'unissant avec l'acide muriatique formait ce liquide brun.

THENARD (1809). — Thénard (1) reprit les expériences de ses prédécesseurs. Voici les résultats que j'ai obtenus, dit-il :

« Cent grammes d'essence de térébenthine, purifiée par la distillation et plongée dans un mélange de glace et de sel, ont absorbé 30 grammes de gaz muriatique... Le gaz n'a passé en partie à travers la liqueur que lorsque l'opération a été presque terminée. L'huile essentielle s'est prise en une masse cristalline et molle dont on a séparé, en la faisant égoutter pendant 3 jours, 20 grammes d'un liquide chargé de beaucoup de cristaux, et près de 110 grammes d'une substance blanche, grenue, cristalline, volatile, et dont l'odeur surtout était sensiblement camphrée...

« Quant à la portion liquide provenant de la masse cristalline, et dont le poids était de 20 grammes, elle était blanche et répandait des vapeurs acides ; cessait d'en répandre au bout de quelques jours d'exposition à l'air, et n'était presque plus acide ; se prenait en masse cristalline à un froid de quelques degrés au-dessous de 0 et contenait en combinaison intime beaucoup d'acide muriatique. »

Thénard insiste sur ce que son liquide était blanc et non noir comme celui de Gehlen. Enfin il exprimait des vues très justes sur la nature du solide et même du liquide.

« Je crois, continue-t-il, que l'huile essentielle de térébenthine n'est point décomposée par l'acide muriatique, et que par conséquent ces deux corps, combinés ensemble dans de certaines proportions, forment la concrétion camphrée ; qu'il en est probablement de même de la petite pro-

(1) THÉNARD, *Mem. de Phys. et de chim. de la Société d'Arcueil*, t. 2, p. 23, 1809.

portion du produit liquide qu'on obtient ; que, pourtant, il serait possible que la différence qui existe entre la concrétion camphrée et le produit liquide tînt à ce que l'essence renfermerait un peu d'une huile étrangère susceptible de former avec l'acide muriatique un composé liquide...

« Il n'est pas certain que cette combinaison, quelle qu'elle soit, ait les plus grands rapports avec le camphre. Le camphre du commerce ne paraît contenir aucun acide minéral. »

Depuis Thénard, jamais aucun observateur n'a eu aussi peu de liquide ni obtenu 110 grammes de solide pour 100 grammes d'essence. Il me paraît infiniment probable qu'il n'avait pas essoré convenablement ses cristaux. Notons cependant avec quelles précautions il avait dû opérer pour que la partie liquide fût incolore.

HOUTON-LABILLARDIÈRE (1818). — Cet auteur (1) se demanda si les relations de l'essence avec le camphre artificiel n'étaient pas les mêmes que celles de l'alcool avec l'éther muriatique (chlorure d'éthyle). Il opéra avec du gaz chlorhydrique sec à quelques degrés au-dessus de zéro. Il obtint du solide et du liquide, sans qu'il se fût formé d'eau. Par l'analyse il prouva l'absence d'oxygène aussi bien dans le solide que dans le liquide et en même temps dans l'essence rectifiée. Dans ses conclusions, Houton-Labillardière dit formellement que l'eau-mère de camphre artificiel a pour composants les mêmes éléments, carbone, hydrogène et acide muriatique, que ce camphre ; les données quantitatives pour ce dernier sont d'ailleurs inexactes ; il n'en a pas été fourni par le liquide.

Th. DE SAUSSURE (1820). Cet auteur établit que l'essence de citron et l'essence de térébenthine fournissaient des combinaisons différentes ; l'essence de térébenthine absorbant 163 fois son vol. de gaz muriatique à 22° sous 724 mm., contre 286 vol. pour l'essence de citron (2).

(1) M. HOUTON-LABILLARDIÈRE, *Journal de Ph. et des Sciences accessoires*, [1], t. 4, p. 1, 1818.

(2) Th. DE SAUSSURE, *Ann. chim.* [2], t. 13, p. 259, 1820.

OPPERMANN (1831). — Oppermann (1) de Strasbourg eut le premier l'idée d'assurer une dessiccation plus complète de l'acide chlorhydrique en le faisant passer sur du chlorure de calcium fondu. Ce gaz saturait ensuite l'essence de térébenthine contenue dans un tube de deux pieds de long et un pouce et demi de large incliné sous un angle de 45° .

L'auteur laissa l'essence s'échauffer pendant l'opération et obtint un poids de solide égal à la moitié de celui de l'essence.

Le rendement en camphre solide est supérieur à celui de Trommsdorf qui, lui, n'en obtenait que 26,6 pour 100. L'auteur dit avoir essayé en vain d'obtenir de nouveaux cristaux par une action plus prolongée du gaz chlorhydrique sur la partie restée liquide, mais ne s'occupa pas davantage de cette dernière.

Oppermann s'occupa de déterminer la composition du camphre artificiel, mais ne réussit pas exactement. Ce fut Dumas qui, en 1831, établit la formule $C^{10}H^{17}Cl$, représentant une combinaison de l'essence $C^{10}H^{16}$ avec le gaz chlorhydrique. Dans le même travail, Dumas établit la formule $C^{10}H^{16}2ClH$ du camphre artificiel de citron (2).

BLANCHET ET SELL (1833). — Ces auteurs recherchèrent également la composition du camphre artificiel et donnèrent la même formule que Dumas (3). En préparant leur chlorhydrate solide, ils observèrent les propriétés du liquide. « On ne peut, disent-ils, l'obtenir parfaitement pur ; en le distillant dans une petite cornue on l'obtient incolore, transparent ; en quelques heures, il n'acidifie pas au contact de l'eau ; il colore la flamme en vert. »

Ils séparèrent la base (le carbure) de ce chlorhydrate liquide en le distillant sur de la chaux vive (comme Oppermann l'avait fait pour le camphre artificiel) et obtinrent un carbure qu'ils distillèrent ; il était tout à fait incolore, fluide comme l'essence de térébenthine, de densité 0,86

(1) D^r OPPERMANN, *Ann. chim. et phys.* [2], t. **47**, p. 225, 1831.

(2) J. B. DUMAS, *Ann. chim. et Phys.* [2], t. **52**, p. 404, 1833.

(3) BLANCHET et SELL, *Ann. der pharm.*, t. **6**, p. 259, 1833.

et bouillant à 134° (1). « Comme le carbure du camphre artificiel est isomérique avec l'essence de térébenthine ordinaire, le nouveau produit, disent-ils, doit aussi être isomérique avec cette essence, et nous n'en avons pas fait d'analyse. »

SOUBEIRAN et CAPITAIN (1840). — Dans leur travail (2), les auteurs donnent les terminaisons « ène » aux carbures contenus dans l'essence de térébenthine et produisant avec l'acide chlorhydrique des combinaisons solides. La terminaison « ilène » s'applique aux carbures qui, traités dans les mêmes conditions, forment des liquides.

Ils font allusion au fait que Dumas aurait écrit que certaine huile de térébenthine ou que l'huile de térébenthine, dans certaines circonstances, se convertit tout entière en camphre solide. En réalité si on se reporte au mémoire de Dumas (3) on voit que ce savant ne rapporte le fait en question que vis-à-vis du carbure obtenu à partir du chlorhydrate solide. Dès lors, la chose n'est plus surprenante puisqu'il s'agit du camphène. La confusion vient de ce que Dumas croyait que ce camphène issu du chlorhydrate solide préexistait dans l'essence primordiale, parce que le chlorhydrate solide avait un pouvoir rotatoire en rapport avec la quantité d'essence qui entre dans sa composition. Les auteurs ne purent même pas reproduire l'expérience de Dumas et ayant constaté que le carbure régénéré du chlorhydrate solide n'avait pas de pouvoir rotatoire, tinrent pour certain qu'il n'était pas identique à l'essence originelle.

Soubeiran et Capitaine firent quelques observations importantes sur la partie liquide. Pour préparer leur camphre liquide, les auteurs rectifient et sèchent de l'essence de térébenthine qu'ils saturent par de l'acide chlorhydrique ; ils enlèvent ensuite l'excès d'acide en chauffant au bain-marie le liquide essoré de ses cristaux. Si on le reporte dans un endroit frais, il se fait un nouveau dépôt de la forme solide.

Le liquide restant fut saturé avec de la craie et porté

(1) L'auteur donne pour tous ses corps des points d'ébullition étrangement bas ; par exemple pour l'essence de citron, 167°, etc.

(2) SOUBEIRAN et CAPITAIN, *Journ. de Ph.* [2], t. 26, p. 1, 1840.

(3) J. B. DUMAS, *Ann. chim et phys.*, [2], t. 52, p. 404, 1833.

successivement dans deux mélanges réfrigérants, l'un à — 4°, l'autre à — 10° ; il se produisit chaque fois de nouvelles cristallisations. Finalement, le liquide froid avait une consistance semi-sirupeuse, mais à la température ambiante, il reprenait une grande fluidité.

Une analyse élémentaire fut faite sur le liquide précédent purifié en le dissolvant dans deux fois son volume d'alcool, en décolorant sur du noir animal purifié, puis précipitant de sa solution alcoolique par l'eau et, enfin, séchant sur du chlorure de calcium. Le liquide avait une densité de 1,017 avec un pouvoir rotatoire de — 19°9, il était rouge. L'analyse conduisit à la même formule $C^{10}H^{17}Cl$ que pour le camphre solide. Les auteurs en concluent que :

1° La base du camphre liquide est formée des mêmes éléments que l'essence de térébenthine ; ces éléments sont de plus unis dans le même rapport ;

2° Cette base a la même capacité de saturation que l'huile qui est unie à l'acide chlorhydrique dans le camphre solide ;

3° Les bases des camphres liquide et solide ont une constitution moléculaire différente.

Les auteurs appellent « Camphène » la base du chlorhydrate solide et « Pencylène » celle de la forme liquide.

Ils ont été incapables de débarrasser complètement le camphre liquide de sa forme solide ; néanmoins les expériences faites sur le liquide leur ont permis de constater que :

1° La rotation du chlorhydrate liquide se fait à gauche comme pour le camphre solide, mais elle est plus faible pour la proportion d'essence qui s'y trouve. Ceci indique que la matière qui fait partie de ce camphre ne préexistait pas dans l'essence ; elle s'est formée sous l'influence de l'acide et a une constitution moléculaire différente de celle de l'essence employée.

En décomposant le camphre solide par la chaux vive, l'huile obtenue n'a plus aucun indice appréciable de rotation : c'est le térébène.

En faisant agir la chaux vive sur le chlorhydrate liquide l'huile obtenue est également inactive, c'est le térébène.

Le térébilène a même odeur, même poids spécifique, même point d'ébullition et même densité de vapeur que le térébène. Il en diffère essentiellement par son refus de former du camphre solide. L'acide chlorhydrique s'y combine, la matière devient brune, mais reste toujours liquide.

Ainsi, le camphène et le pencylène changent de nature en sortant de leur combinaison chlorhydrique et donnent respectivement des isomères inactifs, le térébène et le térébilène.

Voici en résumé les conclusions des auteurs avec le langage et la nomenclature qu'ils ont adoptée :

a) L'acide chlorhydrique en agissant sur l'essence de térébenthine fournit deux composés différents. L'un est le camphre solide ; l'essence qui s'y trouve combinée (camphène) a conservé son pouvoir rotatoire primitif. L'autre est une combinaison liquide. Elle contient une portion d'essence qui a éprouvé, sous l'influence de l'acide, une modification qui lui a laissé sa composition chimique et sa capacité de saturation, mais lui a fait perdre la propriété de donner un camphre solide. Cette essence modifiée « Pencylène » possède dans le camphre liquide un pouvoir rotatoire à gauche plus faible que celui de l'essence de térébenthine primitive ;

b) En décomposant par la chaux le camphre solide, on en retire le térébène, corps inactif qui, combiné avec l'acide chlorhydrique, redonne un chlorhydrate solide. (C'est le camphène inactif actuel.)

Le camphre liquide décomposé donne le térébilène inactif, lequel, combiné avec le gaz chlorhydrique, donne un produit huileux.

DEVILLE (1840). — Dans ce travail (1), Deville s'occupa surtout du térébène qui n'est pas le même que celui de Soubeiran et Capitaine. Pour lui, c'était le carbure inactif que l'on retire des chlorhydrates liquides ou bien que l'on obtient par isomérisation de l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique.

(1) H. STE CL. DEVILLE, *Ann. chim. et phys.* [2], t. **75**, p. 38, 1840.

Il fit quelques expériences sur le chlorhydrate liquide issu de l'essence de térébenthine et, ayant vu que si on refroidissait à -15° , puis distillait le liquide, il passait toujours à un certain moment du chlorhydrate solide, il en conclut que ce liquide contenait de notables proportions de solide, et attribua à celles-ci le pouvoir rotatoire du liquide. « Comme aucune combinaison de térébène ne m'a jusqu'ici présenté de rotation, non plus que les autres substances provenant de l'altération moléculaire de l'essence de térébenthine, je puis conclure, il me semble, dit Deville, que le camphre liquide n'a pas de rotation. »

Deville confondait sans le savoir des substances fort différentes.

BERTHELOT (1852 et 1854). — En 1852, Berthelot (1) étudia les actions de quelques acides minéraux sur l'essence de térébenthine.

Dans une première expérience, il fit agir une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sur de l'essence de térébenthine. Après un mois de contact, il obtint un important dépôt de cristaux analogues par leurs propriétés à ceux du bichlorhydrate d'essence de citron.

Dans une deuxième série d'essais, l'auteur dissout l'essence de térébenthine dans de l'alcool à 95° , ou dans l'acide acétique cristallisable, ou dans l'éther. Il sature d'acide chlorhydrique gazeux chacune de ces trois solutions. Il obtient des liquides huileux qu'il débarrasse de l'alcool ou de l'acide acétique par plusieurs lavages à l'eau.

Ces liquides, d'après lui, présentaient une composition constante répondant à un chlorhydrate sesquicarburé $(C^{10}H^{16})^3(ClH)^2$ dont il discuta la nature complexe, pour conclure que c'était vraisemblablement un mélange d'un monochlorhydrate de térébenthène et de dichlorhydrate (ce dernier très probablement identique au bichlorhydrate de citrène). Il montra que ces deux corps se combinent en se liquant. Il prouvait la présence du premier en détruisant

(1) M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [3], t. 37, p. 224, 1852.

le second par l'acide nitrique fumant qui respecte le premier; dans le cas d'une chlorhydratation faite en présence d'acide acétique, il restait du monochlorhydrate solide ou camphre artificiel; dans le cas de la chlorhydratation faite en présence d'alcool, on n'en obtenait pas; mais, dit Berthelot, ils renferment, sans doute, du (mono) chlorhydrate liquide. Berthelot prouvait l'existence du bichlorhydrate en abandonnant le liquide à l'air; le monochlorhydrate plus volatil disparaît peu à peu et le bichlorhydrate cristallise. Berthelot a encore ajouté que le bichlorhydrate se fait d'emblée, la chlorhydratation du monochlorhydrate ne l'engendrant pas.

Si l'on fait agir directement l'acide chlorhydrique sec sur de l'essence on a surtout du monochlorhydrate solide.

Si l'on dissout l'essence dans un solvant tel que l'acide acétique, l'alcool ou l'éther, on obtient le composé liquide dont il est parlé plus haut.

Dans le mémoire précédent, Berthelot s'est surtout attaché à déterminer le rôle que peuvent jouer les solvants dans le rendement en camphre artificiel. Dans un second mémoire de 1854 (1), son attention se porte sur l'influence que peut exercer la température.

Deux questions se posent :

- a) La chaleur altère-t-elle l'essence de térébenthine?
- b) Les produits résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de térébenthine sont-ils semblables si l'on opère à des températures très différentes?

Pour répondre à la première question, Berthelot chauffe à feu nu de l'essence de térébenthine; il la maintient à l'ébullition pendant soixante-heures et constate que son pouvoir rotatoire n'a pas varié.

Il refait l'expérience précédente en ajoutant de l'acide acétique à l'essence. Après le même laps de temps, le pouvoir rotatoire s'est considérablement abaissé. Aussi, pour éviter d'employer une essence déjà altérée dans les expériences qu'il se propose d'effectuer, il se rend en Sologne, recueille lui-même la résine des pins, et sature tous les acides naturels

(1) M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [3], t. 40, p. 5, 1854.

qu'elle contient, avec un mélange de carbonate de potassium et de carbonate de calcium, avant de soumettre la masse à la chaleur pour recueillir par distillation l'essence de térébenthine.

Pour donner une réponse à la deuxième question, l'auteur chlorhydrate, par l'acide chlorhydrique, gazeux et à différentes températures, l'essence qu'il a lui-même préparée. Si une altération se produit elle ne peut donc être due qu'à l'action de la chaleur combinée avec celle de l'acide ajouté.

Dans une expérience faite à -30° la masse resta d'abord liquide ; d'autre part, l'absorption de l'acide chlorhydrique fut plus faible (environ les $\frac{3}{4}$) qu'à la température ordinaire. Retiré du mélange réfrigérant, le liquide s'échauffe rapidement et sa température s'élève jusqu'à $40-50^{\circ}$. Ce phénomène ne détermine pas la formation de composé solide apparent. Cependant, une portion de ce liquide traité par l'acide azotique fumant laisse déposer du camphre artificiel.

Une expérience faite à 0° donne d'abord un composé liquide qui ne tarde pas à cristalliser en abandonnant 51 pour 100 de camphre artificiel ; il resta donc 49 pour 100 de liquide.

Un essai à 35° donne 67 pour 100 de solide et 33 pour 100 de liquide.

A 60° , on a un liquide contenant encore des traces de la forme solide.

A 100° tout reste liquide et l'acide azotique fumant n'accuse plus aucune trace de solide.

Dans les expériences faites sur de l'essence de térébenthine dissoute dans l'alcool et saturée par le gaz chlorhydrique à différentes températures, l'essence donne intégralement un composé liquide ; on n'a pas de camphre artificiel décelable par l'acide azotique fumant.

Berthelot s'est posé une troisième question : les chlorhydrates liquides et solides correspondent-ils à deux huiles distinctes préexistant dans l'essence de térébenthine ?

Pour l'essence du commerce préparée sans soin, il peut y avoir doute ; mais quoique le carbure saturé par l'auteur jouissait de l'unité physique, il a néanmoins obtenu de la forme liquide.

Deville, on s'en souvient, croyait que le chlorhydrate

liquide devait être inactif sur la lumière polarisée et que son pouvoir rotatoire apparent devait tenir au chlorhydrate solide tenu en dissolution. Berthelot a montré que ce chlorhydrate liquide est parfaitement doué d'un pouvoir rotatoire qui lui est propre ; bien plus, avec l'essence de Sologne l'activité optique est plus grande que celle du monochlorhydrate solide ; ce qui est inconciliable avec l'opinion de Deville.

Cette partie du travail de Berthelot, en démontrant que le liquide a des propriétés caractéristiques, est importante, mais il ne faut pas se dissimuler qu'il avance une opinion à laquelle le développement de la science et le perfectionnement des méthodes ne permettent plus de souscrire, lorsqu'il prétend que son essence de Sologne est un carbure homogène. Le térébenthène, dit-il, bout à 161°. Il n'y a pas de carbure qui bouille à 161° ; c'était comme avec les autres essences certainement un mélange. Si Berthelot a trouvé un point d'ébullition fixe et un pouvoir rotatoire constant de la première à la cinquième portion, c'est que l'appareil rectificateur était trop peu puissant.

RIBAN (1875) (1). — Pendant plus de vingt ans, la question des chlorhydrates liquides de pinène semble avoir été délaissée ; les mémoires parus pendant cette période se rapportent uniquement à la forme solide.

En 1875, Riban reprend la question, en partant d'essence de térébenthine mieux rectifiée que tous les auteurs précédents ; il prépare son chlorhydrate liquide en faisant simplement agir l'acide chlorhydrique sec sur de l'essence de térébenthine. Par filtration au sein d'un mélange réfrigérant de glace et de sel, la partie solide est retenue. La partie liquide recueillie est soumise plusieurs fois au même traitement. Riban a confirmé à ce propos les données de Berthelot relatives au pouvoir rotatoire de ce liquide supérieur à celui du chlorhydrate solide.

Ces opérations ne la privent pas entièrement de son solide

(1) J. RIBAN, *Ann. chim. et phys.* [5], t. 6, p. 31, 1875.

que l'auteur met en évidence par l'acide azotique fumant et par la distillation dans le vide. Il constata que les dernières parties contenaient du bichlorhydrate de térébenthine $C^{10}H^{16}, 2HCl$, dont on peut constater la présence par le perchlorure de fer qui fournit une réaction colorée caractéristique, rose, puis rouge vif et enfin bleue. Pour que la réaction réussisse, il faut employer du perchlorure de fer anhydre ou en solution très concentrée, et en très petite quantité. On chauffe très modérément ces matières broyées ensemble.

Bien qu'il ait distillé son monochlorhydrate liquide, Riban n'en donne pas le point d'ébullition, ni aucune autre propriété physique, mais il s'est livré à des expériences, dont il semble qu'on puisse tirer des conséquences intéressantes. Le monochlorhydrate liquide obtenu par Riban, abandonné à l'évaporation spontanée laisse déposer une petite quantité de bichlorhydrate cristallisé.

Cette constatation a été le point de départ d'une observation importante. Si on laisse évaporer une solution éthérée de chlorhydrate liquide, il reste 5 pour 100 de bichlorhydrate; mais si l'on a saturé cette même solution éthérée de gaz chlorhydrique, la quantité de bichlorhydrate atteint 11 pour 100; il s'est donc formé 6 pour 100 de bichlorhydrate. Cette expérience, nous l'interpréterons en disant que le monochlorhydrate liquide de térébenthène contenait en petite quantité un certain monochlorhydrate susceptible d'être bichlorhydraté; cela doit être du monochlorhydrate de limonène ou de dipentène.

Riban s'est encore appliqué à démontrer que le chlorhydrate liquide de térébenthène n'était pas identique au chlorhydrate liquide de térébène de Deville; le fait même que ce dernier est inactif avait constitué la base d'une réfutation de la part de Berthelot.

Riban voulut s'assurer du bien-fondé de l'opinion de Berthelot. Il prépara d'abord du térébène en faisant agir de l'acide sulfurique sur de l'essence de térébenthine rectifiée ou térébenthène; il obtint du térébène, et beaucoup de cymène.

La présence de ce cymène explique pourquoi Deville obtint un liquide peu riche en chlore en chlorhydratant son térébène, mais si on sépare le carbure térébénique du cymène on obtient un liquide bouillant à 156° qui se chlorhydrate en donnant un solide (nous savons aujourd'hui que ce térébène est un camphène imparfaitement purifié).

Puisque le chlorhydrate liquide de térébenthène n'est pas du chlorhydrate de térébène, ne serait-il pas identique avec le chlorhydrate liquide de β isotérébenthène, c'est-à-dire de ce carbure obtenu en chauffant l'essence de térébenthine à 300° ?

Riban fit à ce sujet des expériences concluantes desquelles il résulte que le chlorhydrate liquide du β isotérébenthène est un mélange de bichlorhydrate (de dipentène) et d'un monochlorhydrate bouillant à 110° sous 20 mm. de densité 0,993 à 0°, inactif, qui n'est pas identique au monochlorhydrate de térébenthène, car ce dernier ne se bichlorhydrate que très peu dans l'éther, tandis que le monochlorhydrate de β isotérébenthène s'y change, par ClH , presque intégralement en bichlorhydrate.

Si nous voulons interpréter ces faits en mettant à contribution nos connaissances actuelles, nous pouvons dire que le β isotérébenthène de Riban est un mélange très riche en dipentène (i-limonène), que sa chlorhydratation produit un monochlorhydrate liquide de dipentène susceptible d'être chlorhydraté de nouveau, en milieu étheré, pour se transformer en bichlorhydrate de dipentène.

Berthelot ayant trouvé du monochlorhydrate solide dans le chlorhydrate liquide de son isotérébenthène, nous pouvons l'attribuer à la présence de pinène non transformé.

En terminant, Riban a étudié l'action de l'eau et celle des acides sur le monochlorhydrate liquide de térébenthine.

Tandis que le chlorhydrate solide n'est pas décomposé par l'eau à la température ordinaire, l'est faiblement à 100° et complètement à 200°, un gramme de chlorhydrate liquide chauffé avec 25 fois son poids d'eau perd, après vingt et une heures d'ébullition au réfrigérant à reflux, 46 pour 100 du poids de l'acide qu'il contenait. Le chlorhydrate solide, traité

dans les mêmes conditions, ne perd que 8 pour 100. Le monochlorhydrate liquide est donc décomposé relativement vite par l'eau, surtout si l'on tient compte qu'il renferme du monochlorhydrate solide.

Le liquide des matras après l'action de l'eau exhale l'odeur du terpinéol, ce qui semble être un nouvel indice de la présence du bichlorhydrate, à moins que le monochlorhydrate liquide puisse se transformer, lui aussi, en terpinéol.

De ce long exposé on peut tirer les conclusions suivantes : le chlorhydrate liquide est très difficile à débarrasser de ses parties solides ; le chlorhydrate liquide tiré du térébenthène n'est pas identique à celui tiré de l'isotérébenthène (térébenthène chauffé à 300°) ; le chlorhydrate liquide de térébenthène contient une partie que l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique en milieu éthéré change en bichlorhydrate (de dipentène). Le chlorhydrate liquide de térébenthène chauffé avec l'eau donne un produit à odeur de terpinéol. Nous avons vu, chemin faisant, les explications que l'on pouvait donner de ces expériences.

A. ATTERBERG (1877). — Atterberg publia en 1877 un très long mémoire sur les terpènes des goudrons de bois de Suède retirés du *Pinus Sylvestris* (1).

Il prépara les chlorhydrates solides et liquides de quelques carbures en $C^{10}H^{16}$, en outre ceux de l'australène.

L'australène obtenu avait les caractéristiques suivantes : composition $C^{10}H^{16}$, $D_{16} = 0,863$; $Eb = 156,5$ à $157,5$; $(\alpha)_D = + 36^{\circ}3$.

Dans cet australène ainsi défini, l'auteur fit passer à reflux un courant d'acide chlorhydrique sec. Il obtint un solide ayant les propriétés suivantes : P. F = 131° , $(\alpha)_D = + 29,8$ (dans l'alcool absolu), chlore 20,11 pour 100. C'était du monochlorhydrate de pinène.

Outre la partie cristallisée, l'auteur obtint un liquide huileux comme produit accessoire.

Refroidi à $- 10^{\circ}$ et à plusieurs reprises il abandonna du

(1) A. ATTERBERG, *Berichte*, t. 10, p. 1202, 1877.

chlorhydrate solide. Avec le liquide ainsi purifié l'auteur fit quelques essais. Traité par l'eau à 100° pendant trois heures, ce chlorhydrate liquide se décomposa presque en entier. Dans une seconde expérience, Atterberg fit bouillir pendant quatre heures la forme liquide avec de la potasse alcoolique ; en précipitant cette solution par l'eau il obtint une huile qu'il soumit à la distillation fractionnée : il obtint deux corps ; l'un bouillant de 175 à 180° était liquide ; l'autre distillant à 205° se solidifiait aussitôt et fut reconnu pour être du monochlorhydrate solide d'australène qui avait résisté à la décomposition. Comme ce dernier formait plus des deux tiers du produit, il conclut que le chlorhydrate liquide renfermait plus de 67 pour 100 de la forme solide, c'est-à-dire des quantités considérables. Ce dernier résultat fit croire à l'auteur que le chlorhydrate liquide n'existait pas. Il refit l'expérience de Berthelot qui consiste à mélanger les monochlorhydrates et dichlorhydrates solides ; il obtint un liquide.

Enfin, Atterberg ne tient pas compte du pouvoir rotatoire comme preuve de l'existence du chlorhydrate liquide.

Nous avons vu précédemment que Berthelot, puis Riban avaient trouvé pour le liquide un pouvoir rotatoire plus considérable que celui du chlorhydrate solide. En 1841, Soubeiran et Capitaine avaient observé le contraire. Pour l'auteur, les préparations sur lesquelles Riban et Berthelot avaient fait leurs essais optiques étaient un mélange de chlorhydrate solide et d'essence de térébenthine non attaquée, alors que Soubeiran et Capitaine auraient obtenu un mélange de chlorhydrate solide actif et de dichlorhydrate inactif.

Le premier mélange se formant, d'après l'auteur, lorsqu'on laisse l'essence s'échauffer pendant la traversée du gaz, l'autre, au contraire, prenant naissance lorsqu'on a soin de refroidir.

L'auteur fit une seconde chlorhydratation en dissolvant l'australène dans l'éther ; il obtint une huile de laquelle se séparait au bout d'un temps assez long une petite quantité de dichlorhydrate solide.

Comme on le voit, le travail d'Atterberg est contradic-

toire en bien des points avec celui de ses devanciers, puisqu'il conduirait pour ainsi dire à la conclusion qu'il n'existe pas de chlorhydrate liquide à proprement parler.

La suite de son travail est consacrée au sylvestrène.

J. DE MONTGOLFIER (1879). — Dans ce mémoire, l'auteur (1) étudie l'action du sodium sur les chlorhydrates de térébenthine.

Sur la forme solide, il obtient un mélange de camphène inactif et d'un hydrure de camphène de formule $C^{10}H^{18}$.

Le monochlorhydrate liquide donne des résultats complexes, ce dont il ne faut pas s'étonner, puisqu'il n'est pas obtenu pur. Le produit brut après traitement par le sodium passe de 155 à 180°, la portion principale passe à 163° et est constituée par un carbure de formule $C^{10}H^{18}$ sensiblement inactif. On ne peut pas le débarrasser complètement d'un isomère solide et de l'hydrure de camphène. Son odeur citronnée est agréable. $D_{15} = 0,852$; $E_b = 163^\circ$.

Il se dissout entièrement dans l'acide sulfurique fumant en donnant un acide sulfoconjugué dont le sel de baryte est très soluble dans l'eau. Avec l'acide nitrique fumant, il donne un dérivé nitré liquide.

Dans cette réaction on a en outre trouvé un peu de terpillène $C^{10}H^{16}$; $E_b = 173^\circ$ provenant de l'action du sodium sur le bichlorhydrate qui souille le monochlorhydrate liquide.

TILDEN (1879) (2). — En faisant passer l'acide chlorhydrique sec dans des essences de térébenthine française et américaine refroidies dans de la glace, l'auteur obtint le monochlorhydrate solide fondant à 125°, et donna son point d'ébullition 210°. A côté étaient des produits liquides constitués par une solution dans du cymène de monochlorhydrate et de bichlorhydrate solides ; pour Tilden les essences de térébenthine contiennent toujours du cymène.

De plus, Tilden ayant revérifié le fait signalé par Berthelot que le mélange du monochlorhydrate et du bichlorhydrate

(1) Comptes Rendus Ac. Sc. t. **877**, p. 844, 1878.

(2) W. A. TILDEN, *Berichte*, t. **12**, p. 1131, 1879. *Chem. News*, t. **39**, p. 256, 1879.

solides engendre un liquide, mit en doute qu'un véritable chlorhydrate de pinène pût se présenter sous la forme liquide.

Dans une deuxième série d'expériences, l'auteur sature par l'acide chlorhydrique de l'essence de térébenthine en solution dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Il obtient à côté des liquides huileux une plus ou moins grande quantité de la forme solide.

Les résultats sont différents quand l'essence de térébenthine est saturée par l'acide chlorhydrique en présence d'un liquide renfermant de l'eau ou susceptible d'en fournir les éléments ; en particulier quand on dilue l'essence de térébenthine avec de l'alcool, de l'éther, ou de l'acide acétique. Il se forme un liquide violet foncé qui, abandonné à l'air un certain temps, laisse déposer des cristaux de dichlorhydrate $C^{10}H^{16}$, $2 ClH$. Cependant, lorsque le terpène a fixé une molécule d'acide chlorhydrique, que l'action de cet acide s'exerce en milieu sec, ou que la térébenthine est dissoute dans un des solvants énumérés ci-dessus, on ne fixe pas une deuxième molécule d'acide pour former le dichlorhydrate. D'après l'auteur, ces deux chlorhydrates seraient de constitution très différente. Le dichlorhydrate possède les mêmes propriétés, qu'il provienne d'essences de térébenthine lévogyre ou dextrogyre. Sa solution dans l'alcool est inactive ; il fond à 48° et se décompose à une douce chaleur par élimination de $2 HCl$, en donnant un carbure inactif, le « terpinylène », de formule $C^{10}H^{16}$ bouillant à 176 degrés.

Selon l'auteur, lorsque l'acide chlorhydrique agit sur des terpènes à point d'ébullition plus élevé que l'essence de térébenthine, on n'obtient aucun monochlorhydrate liquide ou solide.

Ainsi, en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur de l'essence d'orange dont le point d'ébullition est 176° , on ne retrouve plus de chlore après quelques jours.

Si cette même essence est dissoute dans de l'éther on obtient seulement du dichlorhydrate, corps identique à celui obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de terpène et le terpinol (voir *Journ. Soc. chim.*, Londres, juin 1878).

Traitée dans les mêmes conditions l'essence de térébenthine fournit une masse liquide importante de couleur foncée. Cette coloration caractérise l'action de l'acide chlorhydrique sur le terpinol $C^{10}H^{17}OH$ (*Journ. Soc. chim.*, Londres, 3 avril 1879) et semble mettre en évidence la formation d'un corps intermédiaire qui serait le même dans les deux cas. Le terpinol fut reconnu par sa transformation en terpine cristallisée sous l'action de l'acide sulfurique et de l'eau.

BARBIER (1883). — L'auteur expose qu'il faut distinguer entre plusieurs monochlorhydrates liquides.

L'un d'eux fut obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de térébenthène; l'autre avec le gaz sec dans le térébenthène sec.

Premier cas. — L'essence de térébenthine est en solution alcoolique. Nous savons que le térébenthène gauche en solution alcoolique traité par l'acide chlorhydrique donne, suivant Berthelot, une combinaison instable et liquide de monochlorhydrate de formule $C^{10}H^{16}, 2HCl, 2 C^{10}H^{16}HCl$.

L'auteur, pensant que l'on pourrait isoler de cette combinaison un chlorhydrate liquide défini, sature par l'acide chlorhydrique gazeux du térébenthène ayant $[\alpha]_D = -40^\circ$ dissous dans deux fois son volume d'alcool absolu et laissé en contact pendant douze heures à la température de $70-80^\circ$. En précipitant par l'eau, le liquide huileux étant recueilli, desséché sur du chlorure de calcium fondu et distillé dans le vide, Barbier obtint un liquide huileux à odeur nullement camphrée, dont les caractères sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} Eb = 120^\circ \text{ à } 45 \frac{m}{m} & n_D = 1,4826 \\ Do = 1,016 & [\alpha]_D = 6^\circ 51 \end{array}$$

Ce liquide traité par l'acide chlorhydrique en solution éthérée ne donne pas de bichlorhydrate.

Par action de l'acide azotique fumant, pas de monochlorhydrate solide.

(1) Ph. BARBIER, *C. R. Ac. Sc.*, t. 96, p. 1066, 1883. Ph. BARBIER, *Bull. Soc. chim.* [2], t. 40, p. 323, 1883.

Les dosages, 20,48 pour 100 et 19,61 pour 100 de chlore, montrent que c'est bien un monochlorhydrate. Traité par la potasse alcoolique en vase clos à 180° et pendant douze heures. ce monochlorhydrate donne un carbure liquide de formule $C^{10}H^{16}$ ayant :

$$\begin{array}{ll} [\alpha]_D = -19^{\circ}9 & D_o = 0,8812 \\ Eb = 157^{\circ} & n_D = 1,4692 \end{array}$$

Traité dans les mêmes conditions, le chlorhydrate solide donne des carbures solides.

Deuxième cas. — L'action du gaz s'exerce sur de l'essence de térébenthine sèche.

L'auteur obtient ici une proportion notable de monochlorhydrate solide, dont il ne peut débarrasser complètement le liquide.

Après un certain nombre de fractionnements dans le vide, on a un chlorhydrate liquide incolore qui ne laisse rien déposer dans un mélange de sel et de glace. Ce liquide a les propriétés suivantes :

$$\begin{array}{ll} Eb = 120^{\circ} \text{ sous } 40 \frac{m}{m} & n_D = 1,4083 \\ D_o = 1,017 & [\alpha]_D = -29^{\circ} \end{array}$$

Si on le traite par l'acide azotique fumant, il y a un dépôt de la forme solide. La potasse alcoolique décompose plus rapidement et plus complètement le chlorhydrate liquide que son isomère solide. Après douze heures d'action à 150°, on a un liquide qui, rectifié, fournit un carbure à odeur de citron ayant les propriétés suivantes :

$$\begin{array}{ll} Eb = 157^{\circ} & D_{12} = 0,8724 \\ D_o = 0,8815 & [\alpha]_D = -40^{\circ} \end{array}$$

Ce nouveau carbure traité par l'acide chlorhydrique engendre un mélange de chlorhydrates solide et liquide : mais le chlorhydrate solide est maintenant dextrogyre. Il y a dans ce travail un ensemble de faits précis, mais dont l'interprétation ne saurait être donnée sans tomber dans des hypo-

thèses invérifiables. Notons que l'auteur parle du chlorhydrate liquide sans faire allusion à d'autres portions.

WALLACH (1887) (1). — A cette époque les seules combinaisons du pinène bien cristallisées étaient le chlorhydrate solide et le nitrosochlorure de Tilden. Pour Wallach, toutes les autres combinaisons que l'on considérerait jusqu'alors comme des dérivés du pinène, en particulier les chlorhydrates liquides, se forment seulement après transformation de ce dernier carbure en un ou plusieurs isomères.

On sait déjà qu'en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans du pinène bien refroidi et sec, on a surtout de la forme solide ; mais si l'on néglige de refroidir, ou si l'on opère en présence d'eau, le produit se solidifie difficilement parce qu'une partie du pinène est « inversé » ; il se forme une partie liquide très importante, contenant du dichlorhydrate de dipentène.

On sait que le mélange du monochlorhydrate solide fondant à 120° et du dichlorhydrate de dipentène fondant à 50° possède un point de fusion très bas. Des poids égaux de ces deux corps fondus ensemble donnent une masse qui reste liquide à la température ordinaire. Wallach croit que ce phénomène serait la principale cause de formation des chlorhydrates liquides. Il n'a pas fait d'étude particulière de ces derniers.

MARSH et GARDNER (1891). — Ces auteurs remarquent que l'acide chlorhydrique a en apparence exactement la même action, qu'il agisse sur l'australène ou sur l'essence de térébenthine de Bordeaux (2). Cependant l'acide ferait diminuer la dextrorotation de l'australène et augmenterait au contraire la lévoration du térébenthène.

Les chlorhydrates solides provenant de ces diverses essences diffèrent entre eux par la valeur numérique et le signe de leur pouvoir rotatoire.

(1) WALLACH, *Ann. der Chem.*, t. 239, p. 1, 1887.

(2) J. E. MARSH et J. A. GARDNER, *Journ. of the chem. Soc. of London*, t. 59, p. 728, 1891.

Dans le mémoire précédent, Wallach tend à considérer que le monochlorhydrate liquide est formé par un mélange de chlorhydrate solide et de bichlorhydrate de dipentène, malgré les expériences antérieures de Berthelot et de Riban. Marsh et Gardner apportent de nouvelles raisons en faveur de l'existence d'un chlorhydrate liquide véritable.

a) L'acide chlorhydrique absorbé par le térébenthène n'est jamais supérieur à la quantité théorique ; tandis que, si le composé $C^{10}H^{18}$, 2 HCl était formé, une plus grande quantité d'acide serait nécessaire ;

b) Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate liquide de térébenthène est plus fort que celui du térébenthène initial, et celui du composé dérivé de l'australène, quoique inférieur à celui de l'australène, reste considérable.

En ce qui concerne la première de ces raisons, les auteurs ont fait des expériences pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer complètement une quantité connue d'essence ; ils trouvèrent une absorption d'acide en proportion moléculaire. Ainsi : 300 grammes d'australène absorbèrent 80 grammes d'acide. Il n'y a donc pas formation du composé $C^{10}H^{18}$, 2 HCl.

Pour la seconde raison, si l'on admet que le chlorhydrate liquide est un mélange de chlorhydrate solide et de bichlorhydrate de dipentène, il faudrait attribuer au solvant une influence considérable sur la lumière polarisée.

Les auteurs ont préparé avec une essence ayant $\rho_D = -33^\circ$ un chlorhydrate liquide ayant $\rho_D = -35^\circ 15'$, et avec de l'australène ayant $\rho_D = +12^\circ$ un chlorhydrate liquide ayant $\rho_D = +5^\circ 30'$.

Dans le mélange de dichlorhydrate de dipentène avec le monochlorhydrate, qu'il provienne soit de l'australène, soit du térébenthène, le premier de ces corps (dichlorhydrate) étant inactif peut être considéré comme un solvant, tandis que le dernier comme une substance active dissoute. D'après la formule :

$$[\alpha]_D = \frac{\rho V}{l P}$$

pour avoir les pouvoirs rotatoires constatés plus haut, il

faudrait dans chaque cas avoir une solution contenant au moins 110 grammes de substance active pour 100 centimètres cubes de solution ; ce qui est impossible, car la densité du liquide est voisine de celle de l'eau.

En enlevant la molécule d'acide chlorhydrique au chlorhydrate liquide obtenu à partir de l'australène, les auteurs ont constaté une diminution du pouvoir rotatoire dans le carbure régénéré ; ils ont de plus caractérisé le dipentène en formant le tétrabromure. Dans un chlorhydrate liquide obtenu à partir du térébenthène, le dipentène n'a pu être identifié.

BARBIER et GRIGNARD (1904).— Les auteurs (1) préparent leur chlorhydrate liquide en présence d'alcool en suivant la méthode décrite par Barbier dans son mémoire de 1883. Ils en firent le magnésien. Ce complexe fut divisé en deux portions.

La première portion fut soumise à un courant d'oxygène sec. Les auteurs recueillirent un alcool, liquide, de formule $C^{10}H^{18}O$, non solidifiable à -15° , ayant les propriétés suivantes :

$$\begin{array}{ll} Eb = 88-90^{\circ} \text{ sous } 16 \text{ m/m} & D_{16} = 0,9447 \\ Eb = 199-201^{\circ} \text{ sous } 752 \text{ m/m} & n_D = 1,47460 \end{array}$$

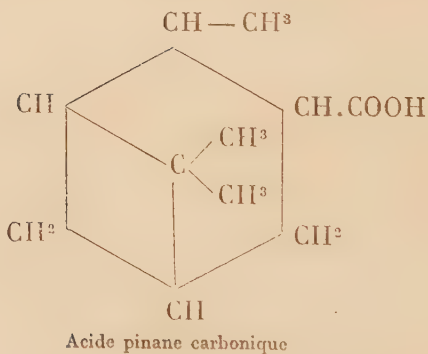
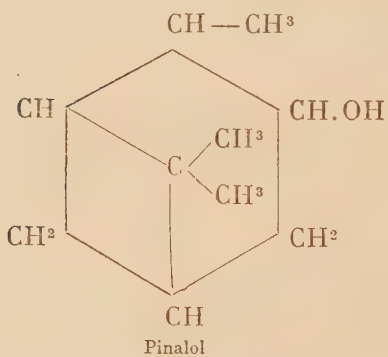
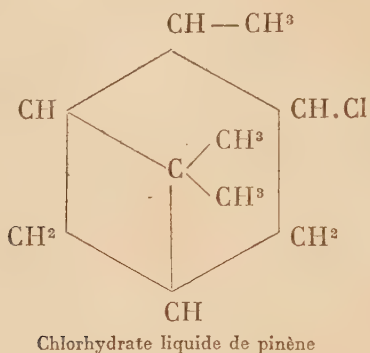
Sa phényluréthane fond à $111-112^{\circ}$. Il contient une trace de bornéol provenant du chlorhydrate solide qui n'avait pu être éliminé par la distillation.

La seconde portion fut soumise à un courant de gaz carbonique ; ils obtinrent un acide visqueux de formule $C^{11}H^{18}O_2$, $Eb = 152-154^{\circ}$ sous 16 m/m. Il contient une trace de l'acide cristallisé provenant du chlorhydrate solide. Cet acide fut déjà préparé et étudié par Houben.

D'après les expériences des auteurs, l'acide de Houben serait semblable à l'acide de Zelinsky, obtenu en partant de l'iodure de bornyle. En admettant cette similitude les auteurs pensent que l'enchaînement du pinène est conservé dans le chlorhydrate liquide, et ils proposent pour le chlorhy-

(1) Ph. BARBIER et V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* [3], t. **31**, p. 951, 1904.

drate liquide, l'alcool ci-dessous ou pinalol et l'acide que nous venons de voir, acide pinane-carbonique, les formules suivantes :



Ils obtinrent en outre des produits accessoires dont nous ne nous occuperons pas.

BÉHAL (1905). — Dans ce travail, M. A. Béhal (1) a cherché à utiliser les résidus liquides provenant de la préparation du chlorhydrate de pinène par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de térébenthine.

Les résidus liquides sont lavés avec une solution de carbonate alcalin, puis desséchés sur du chlorure de calcium. On détermine la proportion de chlore qu'ils contiennent ; on fait une solution d'acétate de plomb sec dans l'acide acétique ; pour 2.500 grammes d'acétate de plomb on emploie 3.500 grammes d'acide acétique. On chauffe à l'autoclave trois heures à 180-200° cette solution avec environ 2.500 grammes de chlorhydrates liquides. Il y a alors environ 2 pour 100 d'excès d'acétate de plomb.

On sépare le chlorure de plomb. On distille dans le vide au bain d'huile de façon à atteindre finalement 100° à 15 m/m de pression.

Les carbures passent à la distillation et surnagent l'acide acétique. Dans l'appareil, il reste un mélange d'éthers acétiques.

Ce mélange est lavé par un carbonate alcalin en solution, puis saponifié par la potasse alcoolique. On récupère l'alcool. Le résidu de la distillation est entraîné à la vapeur d'eau, puis délayé dans l'eau et essoré après refroidissement. Il donne un mélange constitué essentiellement par de l'isobornéol.

Quant aux carbures surnageant l'acide acétique, ils sont lavés après décantation avec une solution de carbonate alcalin et rectifiés à la pression ordinaire.

La portion passant avant 163° traitée par l'acide sulfurique en présence d'acide acétique donne une grande proportion d'acétate d'isobornyle qu'on isole et saponifie comme il vient d'être dit.

On dissout 2 kilogrammes de carbures passant avant 163° dans 4 kilogrammes d'acide acétique glacial. On ajoute 145 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On laisse en contact vingt-quatre heures à 40-50°. On ajoute 345 grammes d'acétate de sodium sec. On distille dans le vide jusqu'à 100° sous 15 m/m. Le résidu est lavé avec

(1) A. BEHAL, Brevet fr. n° 361.978, 8 déc. 1905, délivré le 8 décembre 1905.

une solution de carbonate de sodium et saponifié par de la potasse alcoolique. On a de l'isobornéol.

Les carbures après 163° donnent de la terpine et du terpinéol. La majeure partie passe avant 180 degrés.

De la teneur de ce brevet, il convient de retenir que le liquide utilisé contenait encore du chlorhydrate solide en proportions notables et qu'on a pu le transformer en acétate d'isobornyle et en camphène. C'est une méthode de récupération de ce chlorhydrate solide non séparable par une seule distillation ou par congélation dans les conditions où on la pratique d'ordinaire.

O. ASCHAN (1907). — Aschan (1) ayant saturé par de l'acide chlorhydrique des pinènes bruts américains, obtint, outre la forme solide, des chlorhydrates liquides formant un mélange de corps plus ou moins saturés. En soumettant ces chlorhydrates liquides à l'action des bases, il obtint des carbures dont, par distillation fractionnée, il sépara entre 145-150° un terpène dont l'odeur caractéristique lui rappela celle de l'alcool octylique obtenu par fusion du ricinoléate de soude avec les alcalis. En continuant la distillation en présence de sodium il sépara des fractions dont la déviation était invariable entre 145-148°; l'auteur les considéra comme renfermant du « pinolène » dont il fixa les constantes suivantes :

$$d_{\frac{20}{4}} = 0,8599, n = 1,45768, (\alpha)_D = + 1^{\circ}63'.$$

$$R. M. = 43,20. \text{ Pour } C^{10}H^{16} \text{ la } R. M. = 43,53$$

D'après ces propriétés, ce carbure d'hydrogène est bicyclique ; de plus, il possède une double liaison confirmée par l'addition d'acide chlorhydrique. En effet, en dissolvant 5 grammes de pinolène dans la moitié de son volume d'éther, refroidissant à —10°, et faisant passer le gaz chlorhydrique, l'auteur obtint, après départ de l'éther par un courant d'air aidé d'une douce chaleur, 6 gr. 6 d'un produit huileux qui se prend ensuite en masse. Ces cristaux essorés sur de la porcelaine ont un aspect corné, une odeur menthée et cam-

(1) O. ASCHAN, *Berichte*, t. 40, p. 2750, 1907.

phrée, ils fondent à 38° après recristallisation dans l'éther de pétrole. Ce nouveau chlorhydrate abandonne très facilement son acide, en le traitant par l'eau froide ou simplement en le laissant reposer dans des vases fermés. Le pinolène fixe aussi une molécule de brome Br_2 en présence de chloroforme; il ne se forme pas cependant un composé bien défini. Son nitrosochlorure ne cristallise pas. Il se transforme par l'acide acétique en présence d'acide sulfurique en un éther acétique d'un alcool cristallisé $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ (Eb. 202-203°), auquel correspond une cétone $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ dont la semicarbazone fond à 224-225 degrés.

En décomposant le chlorhydrate de pinolène par chauffage avec son poids d'aniline, on obtient un carbure bouillant 9° plus haut que le pinolène (154-156° au lieu de 145-148). Le pouvoir rotatoire aussi s'est élevé de 1°63 à 5°46'. Par refroidissement à — 15°, aucune précipitation de produit solide ne s'est produite.

Ce corps se rapprochant tellement par ses constantes physiques du pinolène est nommé « isopinène » par l'auteur.

Voici les caractères optiques de l'« isopinène » : $n = 1,47055$ à 20°8, R. M. = 43,77. Sa réfraction indique un terpène bicyclique. Son pouvoir de fixer une molécule de Br ou d'HCl montre qu'il est pourvu d'une double liaison.

L'auteur prépare ensuite le chlorhydrate d'isopinène en suivant exactement la même technique que pour le chlorhydrate de pinolène; il obtient une huile épaisse à la température ordinaire, solide à celle de la glace fondante, correspondant à la composition $\text{C}^{10}\text{H}^{16}, \text{HCl}$.

L'aniline le décompose facilement à la température ordinaire en donnant un carbure Eb = 154,5 à 155,5, $d^{20}_4 = 0,8686$, $[\alpha]_D = 5°57$, c'est, comme on le voit, de l'isopinène régénéré. On obtient donc le même chlorhydrate avec le pinolène et l'isopinène. On n'a pu en dériver de combinaison cristallisée nouvelle.

Aschan a souligné la grande analogie qu'il y a entre le pinolène, l'isopinène, le fenchène, le camphène, le bornylène. Son travail a malheureusement porté sur des pinènes

bruts américains et l'on ne saurait dire quel carbure a donné naissance au pinolène, ou si celui-ci préexistait.

BARBIER et GRIGNARD (1910) (1). — Ce deuxième travail de Barbier et Grignard apporte dans la connaissance du chlorhydrate liquide des données expérimentales des plus importantes, les plus importantes depuis les travaux de Berthelot et de Riban.

Ils énoncent fermement l'opinion que l'on se trouve en présence de mélanges mal définis. Il convient donc d'en étudier telle ou telle portion.

Barbier et Grignard avaient cru, dans leurs premières recherches de 1904, que le chlorhydrate liquide renfermait peut-être parmi ses constituants le véritable chlorhydrate liquide sans redressement du « pont ». Leurs nouvelles investigations ne permirent pas de supposer l'existence d'aucun dérivé normal du pinène dans cette forme de chlorhydrate.

En examinant ces corps plus attentivement, ils constatèrent qu'en réalité c'étaient des mélanges inséparables de chlorure de bornyle et d'autres isomères, surtout l'isomère fenchylique.

Le chlorhydrate liquide fut préparé avec du pinène gauche ordinaire ($E_b = 155-160^\circ$) ; 800 grammes de ce pinène chlorhydraté en solution alcoolique à $70-80^\circ$ donnèrent une molécule-gramme de chlorhydrate liquide bouillant surtout à $79-81^\circ$, sous 13 m/m ; en même temps, les auteurs séparèrent du chlorhydrate solide et du dichlorhydrate de dipentène tenant encore de petites quantités de chlorhydrates liquides.

L'oxydation nitrique qui n'attaque que lentement le chlorhydrate solide permet de constater sa présence dans la proportion de 20 pour 100 dans la fraction $79-81^\circ$ signalée ci-dessus.

Pour transformer le chlorhydrate liquide en organo-magnésien, les auteurs firent tomber sur de la tournure de magnésium un mélange d'une molécule de chlorure liquide et un quart de molécule de bromure d'éthyle. Le bromure d'éthyl-magnésium qui accompagne le magnésien n'offre aucun inconvénient.

L'oxydation de ce magnésien a été faite par un courant

(1) Ph. BARBIER et V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 7, p. 342, 1910.

d'oxygène sec, puis le produit fut soumis au traitement habituel. Après plusieurs rectifications, on a pu isoler une portion neutre de 155 à 170° ; une portion alcoolique de 170 à 220° ; une portion visqueuse de formule $(C^{10}H^{17})_2$ à 183° sous 14 m/m.

La fraction 170-220° représente un mélange d'alcools et d'hydrocarbures non séparables par la distillation. Pour les séparer, les auteurs transforment les alcools en éthers phtaliques acides selon un procédé antérieurement indiqué (1). Ils chauffent la portion 170-220° à 158° avec de l'anhydride phtalique ; il se forme un phtalate acide cristallisé que l'on précipite de sa solution chloroformique par la ligroïne légère.

Après cristallisation dans l'alcool dilué, on a des cristaux fondant à 148°. Si l'on décompose ce phtalate, on s'aperçoit que ce n'est pas un corps pur, car il donne des alcools liquides et solides.

Après traitement habituel, la plus grande partie des alcools passe à la distillation à la température de 88-90° sous 16 m/m et forme un liquide visqueux. A 92°, apparaissent des cristaux d'un mélange de bornéol et d'isobornéol de faible pouvoir rotatoire de même signe que celui du pinène initial. Dans le toluène $[\alpha]_D = -12.98$, alors que le pinène avait $[\alpha]_D = -37.2$.

Après trois fractionnements, on a eu 41 pour 100 d'alcool liquide et 8 pour 100 de bornéol cristallisé.

L'alcool liquide de formule $C^{10}H^{18}O$ possède les propriétés suivantes :

Il est dextrogyre, on a $\rho = +6.30$ et $+6.80$ sous 1 décimètre pour des pinènes ayant $\rho = -32^\circ$ et -29° . Il bout à 199-201° sous 752 m/m et ne cristallise pas à -55 degrés.

L'isocyanate de phényle donne un produit d'addition fondant à 112° que de nombreux fractionnements scindent en deux portions fondant respectivement à 91° et 115°. Cependant cet alcool liquide contient surtout du bornéol et de l'alcool fenchylique (dont les phényluréthanes fondent à 133° et à 82°). On l'a démontré par l'oxydation. — L'oxydation de ce mélange d'alcools se fait en ajoutant 30 grammes

(1) Ph. BARBIER et V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 5, p. 520, 1909.

de produit à 90 grammes d'acide azotique ordinaire dans un ballon assez vaste surmonté d'un tube large. On chauffe modérément au bain-marie jusqu'à ce qu'apparaisse la réaction violente du début, ensuite on chauffe à 100° pendant trente heures. On obtient 65 pour 100 d'un produit cétonique liquide $E_b = 77-80^\circ$ sous 15 m/m. Vers 85°, sous la même pression, passe du camphre. Enfin, il reste dans le ballon un produit jaune, nitré, non étudié.

La cétone liquide distille de 194 à 195° à la pression ordinaire. Elle est lévogyre; $\rho = -23^\circ$. Sa formule est $C^{10}H^{16}O$. Ne cristallise pas à -16° . Les autres constantes sont voisines de celles de la fénone (fenchone). Les auteurs ont mis en évidence la fénone par son oximation et par le procédé de Semmler (1) qui est basé sur ses propriétés vis-à-vis de l'amidure de sodium et du sodium.

L'oximation a été réalisée suivant Wallach et Hartmann (2). La cristallisation fractionnée dans l'alcool aqueux a permis de séparer un peu de camphoroxime fondant à 116-117° et d'autres cristaux fondant à 160°. De ces derniers cristaux, Prost a séparé la l-fenonoxime ($F = 160-161^\circ$). L'autre oxime ressemble à la camphoroxime, mais son point de fusion est 161-162° (au lieu de 116-117). Au point de vue cristallographique, elle diffère des fénonoximes décrites. Le traitement à l'amidure de sodium a été effectué dans deux parties de toluène; le tout porté à l'ébullition pendant quatre heures. On fait un entraînement à la vapeur d'eau et l'on soumet une deuxième fois la cétone récupérée au même traitement. On transforme de la sorte en amide 75 pour 100 de la cétone liquide. Ce deuxième traitement qui n'avait porté que sur une faible proportion du produit primitif avait donné une amide fondant à 108°.

Dans la cétone résiduelle, au moyen de l'oxime, on ne décèle que du camphre.

En épuisant l'amide brute par la ligroïne légère on en sépare une amide lévogyre ($F = 94^\circ$), $[\alpha]_D = -0^\circ 40$. Le résidu de cette amide brute cristallise dans l'éther

(1) SEMMLER, *Berichte*, t. 39, p. 2577 (1906) et p. 4591, 1907.

(2) WALLACH et F. HARTMANN, *Ann. chem.*, t. 259, p. 326, 1890.

en paillettes fondant à 108° et ayant $[\alpha]_D = - 0^{\circ}35'$.

En précipitant partiellement la solution éthérée par la ligroïne légère on en sépare d'abord des cristaux fondant à 115 degrés.

L'amide fusible à 94° a pu être identifiée avec la l-dihydrofencholénamide, et celle fusible à 115° avec son racémique. L'amide fusible à 108° doit correspondre à l'oxime particulière décrite plus haut et fondant à 161-162° et être identique à une amide fusible à 109°, que Bouveault et Levallois (1) ont identifiée comme formée d'un mélange de racémique avec un isomère. Les auteurs ont encore comparé leurs résultats avec ceux de Semmler (2) en transformant les amides en acides correspondants par la potasse alcoolique.

Ces recherches montrent que lorsqu'on chlorhydrate le pinène on obtient :

1° Du chlorure de bornyle ;

2° Du chlorure de fenchyle ;

3° D'autres chlorures dont une partie est déchlorhydratée par l'action du magnésium, tandis que l'autre partie donne un alcool instable que l'anhydride phtalique déshydrate. Huit cents grammes de pinène donnent approximativement 50 grammes de chlorure de fenchyle.

Les auteurs se sont alors demandé d'où pouvait venir ce chlorure de fenchyle : si ce chlorure provenait du pinène ou d'un hydrocarbure particulier mélangé au pinène. Après avoir discuté l'origine possible, en se reportant à leurs expériences antérieures sur l'hydratation du pinène par le mélange acéto-benzène-sulfonique (3), ils disent que le pinène récupéré lors d'une première hydratation fournit bien moins d'alcools liquides, donc bien moins d'alcool fenchylique ; comme le nopinène diminue en même temps que diminue la capacité de produire l'alcool fenchylique, Barbier et Grignard pensent que la substance mère de l'alcool fenchylique ne saurait être le pinène. Si ce terpène est le nopinène, sa proportion, disent-ils encore, est sensiblement plus

(1) L. BOUVEAULT et LEVALLOIS, *C. R. Ac. Sc.*, t. 148, p. 1399 et 1524, 1909.

(2) F. W. SEMMLER, *Berichte*, t. 39, p. 2577, 1906.

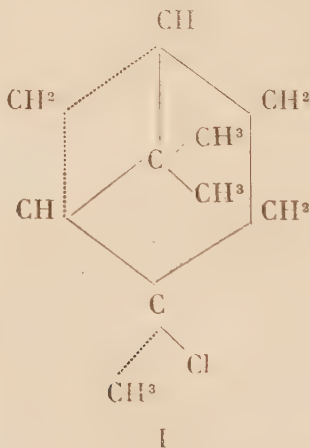
(3) Ph. BARBIER et V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 5, p. 512, 1909.

grande que celle indiquée par la formation d'acide nopinique.

VAVON (1910). — L'auteur (1) ayant préparé ses chlorhydrates en faisant passer à refus de l'acide chlorhydrique sec vers 30° sur les fractions obtenues à 155-165° des essences française, allemande, américaine, toutes lui donnèrent *un même rendement* de 55 pour 100 environ de forme solide fondant à 115-120°, donc 45 pour 100 de liquide.

Si l'on porte les pouvoirs rotatoires des essences et ceux des chlorhydrates solides sur deux parallèles et si l'on joint deux à deux les points correspondants, on obtient des droites concourantes. Il en résulte, ajoute M. Vavon, que les pinènes α et β contenus dans les essences donnent le même rendement en chlorhydrate solide et par suite contribuent pour une même part à la formation du chlorhydrate liquide.

ASCHAN (1914) (2). — L'action de l'acide chlorhydrique sec aux basses températures ne donne pas le chlorhydrate ordinaire de pinène (chlorure de bornyle) mais un liquide isomère : le chlorhydrate tertiaire de pinène de formule I.



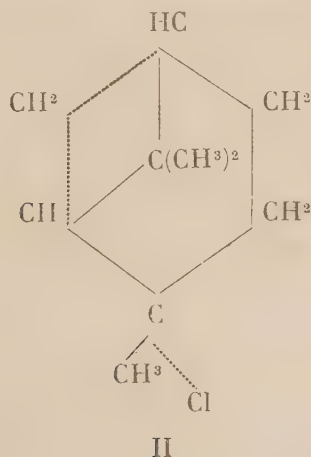
(1) G. VAVON, *C. R. Ac. Sc.*, t. **150**, p. 1428, 1910.

(2) O. ASCHAN, *Oversikt Finska Vetenskaps Soc.*, t. **57** [A], n° 1, p. 35, 1914, d'après *Chem. Zentralbl.* de 1921, t. **37**, p. 629.

Ce composé qui contient le système bicyclique tétrocéanique du pinène n'est stable qu'à basse température ; il se décompose partiellement par traitement avec l'aniline en donnant un pinène qui est optiquement actif dans le même sens que le produit originel. L'élimination de l'acide chlorhydrique a lieu avec dégagement de chaleur. Le chlorure tertiaire sorti du mélange réfrigérant s'échauffe jusqu'à 60-80°, et se transforme en chlorure de bornyle par une transformation comparable à la migration pinacolique.

Dans les mêmes conditions, le nopinène donne également le chlorhydrate tertiaire ; celui-ci se transforme plus rapidement en chlorure de bornyle que celui du pinène α ; et même, aux basses températures, il ne peut être obtenu exempt de chlorure de bornyle. Il a une odeur suffocante et attaque fortement les muqueuses.

Le composé $C^{10}H^{17}Cl$ obtenu par Wallach dans l'action du pentachlorure de phosphore sur le méthylpinol est probablement un stéréoisomère du chlorhydrate de pinène vrai et peut avoir la constitution représentée par la formule II.



(Les lignes pleines sont supposées être au-dessus et les lignes pointillées au-dessous du plan du papier).

La saturation de l'hydrocarbure a été faite à la température de — 15° avec addition de 10 pour 100 d'éther anhydre.

En ajoutant à ce chlorhydrate liquide un égal volume d'aniline et que l'on abandonne à la température ordinaire, la température s'élève à 80°. Quand la masse s'est refroidie on la chauffe quatre heures au bain-marie. L'addition d'un peu d'acide acétique cristallisable enlève l'aniline; par entraînement à la vapeur on parvient à caractériser le chlorure de bornyle, le pinène ordinaire qui constitue la majeure partie des produits de décomposition, il y a de plus un peu de limonène et de dipentène. La fraction 162-167° semble contenir un terpène bicyclique inconnu. En employant des pinènes provenant de diverses sources et même du nopinène, on obtient également du chlorure de pinène tertiaire et, partant, de l' α pinène après décomposition par l'aniline.

ASCHAN (1916). — Après avoir obtenu des chlorhydrates de pinène vrais à basse température, Aschan (1) essaie d'obtenir ces mêmes corps à haute température par double décomposition.

Il fait agir à chaud du pinène sur des chlorhydrates de terpènes différents. Il aboutit à la disparition du corps mis en œuvre et à la formation des chlorhydrates de pinène.

Ces faits ont été confirmés pour le dichlorhydrate de dipentène, de sylvestrène, de camphène et le monochlorhydrate de dipentène.

Le pinène enlève aussi ClH au chlorhydrate d'aniline et même au chlorhydrate d'ammoniaque. Le nopinène se comporte exactement comme le pinène.

Le bromhydrate de camphène et le dibromhydrate de dipentène sont également décomposés par le pinène.

Le pinène réagit donc ici comme une base en vertu de ce qu'il n'est pas saturé. Même en présence de composés halogénés compliqués comme le tétabromure de dipentène, le pinène enlève l'halogène.

Cette propriété que le pinène et les corps analogues montrent de pouvoir s'emparer des halogènes s'explique par

(1) ASCHAN, *Oversikt Finska Vetenskaps. Soc.*, t. 58, p. 9, 1915-1916, d'après *Chem. Zentralbl.*

la grande quantité de chaleur que ces corps possèdent à l'état latent.

Dans un travail récent, Kondakoff et Saprikin (1) ont publié des résultats du même genre. Les auteurs ne mentionnent pas s'il se produit des chlorhydrates liquides.

EMSTER (1922). — Les auteurs (2) reprennent le travail d'Aschan et en discutent les résultats. Ils traitent du pinène pur dissous dans de l'éther de pétrole par l'acide chlorhydrique à la température de -60° ; ils réussirent à obtenir ainsi à cette basse température le véritable chlorhydrate de pinène, sous la forme cristalline, mais cependant pas exempte de chlorure de bornyle. Ce chlorhydrate vrai est stabilisé par l'éther ; mais il se décompose presque instantanément par l'eau et l'alcool.

DELÉPINE (1924). — M. Delépine, en voulant prouver que les acides organiques et minéraux lorsqu'ils se fixent sur le pinène engendrent toujours des éthers bornylique, isobornylique et fenchylique, a préparé des chlorhydrates liquides en partant de l'essence d'Alep (3). On sait que cette essence ne contient pas de nopinène.

Il fait agir directement de l'acide chlorhydrique sec sur de l'essence d'Alep refroidie. Après saturation, les cristaux furent séparés par essorage et une nouvelle précipitation de la forme solide fut obtenue en maintenant les liquides à la température de -15° . Après plusieurs fractionnements qui abandonnèrent toujours des cristaux, les liquides restants passèrent à la distillation entre $70-100^{\circ}$ sous 12 m/m.

Cinquante grammes de la portion passant entre $80-85^{\circ}$ et ayant $\rho_D = +19^{\circ}$ furent convertis en dérivés organomagnésiens en s'aidant d'un peu de bromure d'éthyle pour amorcer la réaction. Ce complexe fut oxydé par un courant d'oxygène sec et décomposé par l'eau. Il fut obtenu beaucoup

(1) J. H. KONDAKOFF et S. SAPRIKIN, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 37, p. 726, 1925.

(2) H. MEERWEIN et VAN EMSTER, *Berichte*, t. 55, p. 2500, 1922.

(3) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 35, p. 1479, 1924.

d'un carbure peu entraînable (difenchyle) avec des carbures et des alcools passant de 160 à 200°.

La fraction 190-200° avait $\rho_D = + 1^\circ$ Ces alcools liquides furent oxydés par le procédé de Montgolfier (acide azotique fumant + ac. azotique ordinaire). Ils donnèrent une cétone ayant $[\alpha]_D = + 44^\circ 6'$ qui, transformée en oxime, avait un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = + 106^\circ$ dont l'activité passait à 1,27 fois plus sous l'action de l'acide chlorhydrique. Dans ce travail M. Delépine ne montre pas seulement la production constante de chlorure de fenchyle à côté des chlorures de bornyle. Il prouve ainsi que la substance mère de ce dérivé fenchylique n'est pas le nopinène comme nous l'avons vu exposer précédemment dans un mémoire de Barbier et Grignard (1910), ni un carbure spécial, bouillant plus haut que les pinènes comme le supposèrent successivement M. Dupont (1), puis MM. Grignard et Stratford (2).

(1) G. DUPONT, *Chimie et Industrie*, t. 8, p. 555, 1922.

(2) V. GRIGNARD et STRATFORD, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 33, p. 531, 1923.

RÉSUMÉ DE L'HISTORIQUE

De l'ensemble assez considérable des travaux qui viennent d'être analysés, il est intéressant de faire ressortir en quelques lignes les résultats acquis par chaque auteur. On verra que c'est pour ainsi dire par fragments infimes qu'à chaque fois nos connaissances sur le chlorhydrate liquide se sont étendues. Nous suivrons l'historique date par date.

1803. Kind découvre le chlorhydrate solide qu'il appelle camphre artificiel ; il observe la formation accessoire d'un liquide brun.

1803. Trommsdorf répète l'expérience de Kind ; il constate que le liquide brun distille en se décomposant en gaz chlorhydrique et en une huile foncée. Il ne croit pas que le camphre artificiel soit identique au camphre.

An XII de la république. Cluzel, Chomet et Boullay font à leur tour l'expérience ; ils notent de grandes différences entre le chlorhydrate solide et le camphre végétal. Ils distillent l'eau-mère de camphre et obtiennent une huile. Le poids du solide n'atteint que la moitié du poids de l'essence employée.

1806. Gehlen confirme les résultats précédents. La réaction ayant lieu sans dégagement de gaz, il admet que les matières nouvelles sont composées d'essence et de gaz chlorhydrique.

1809. Thénard opère si minutieusement (dans un mélange réfrigérant) qu'il obtient un liquide incolore. Il exprime d'une façon très nette l'opinion que le liquide et solide sont formés d'essence unie au gaz muriatique, la différence entre les deux formes pouvant provenir de la présence dans l'essence de deux principes dont l'un engendrerait le chlorhydrate solide, l'autre le chlorhydrate liquide.

1818. Houton-Labillardière prouve l'absence d'oxygène dans les produits formés et conclut formellement que l'eau-mère de camphre artificiel et le camphre artificiel contiennent les mêmes éléments : carbone, hydrogène, acide muriatique.

1831. Oppermann essaie de déterminer la composition quantitative du camphre artificiel. Le rendement en solide n'est guère que la moitié du poids de l'essence (comme pour ses prédécesseurs).

1833. Dumas établit la composition $C^{10}H^{16}$, HCl du camphre artificiel d'essence de térébenthine et celle $C^{10}H^{16}$, 2 HCl du chlorhydrate de l'essence de citron.

1833. Blanchet et Sell font quelques tentatives pour scruter la nature du chlorhydrate liquide. En le distillant sur la chaux vive, ils obtiennent un carbure qu'ils supposent isomérique avec l'essence de térébenthine.

1840. Soubeiran et Capitaine cherchent à obtenir un chlorhydrate liquide défini ; tous les auteurs précédents se contentaient de prendre le liquide tel qu'il restait après enlèvement du solide. Ils l'ont neutralisé, refroidi à -10° pour en séparer le plus possible de solide, décoloré, etc. Ils lui ont trouvé la même composition $C^{10}H^{16}$ HCl que pour le solide. Leur liquide avait une activité optique moindre que le solide. Décomposé par la chaux, il fournit un carbure inactif (leur térébilène).

1840. Deville ayant constaté que plus on refroidissait, plus on séparait de solide, admit que le chlorhydrate, dit liquide, ne devait son activité optique qu'au solide dissous.

1852-1854. Interviennent alors les travaux remarquables de Berthelot sur le chlorhydrate solide (découverte des camphènes actif et inactif, etc.). Il y joint des observations importantes sur le chlorhydrate liquide ou plutôt les chlorhydrates liquides.

Si on chlorhydrate dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, on arrive à des liquides huileux qui sont un mélange de mono- et de dichlorhydrate qui est liquide. Comme un mélange de monochlorhydrate et de dichlorhydrate solide se liquéfie

à la température ordinaire, on a là une forme spéciale de chlorhydrate liquide.

Il s'astreint ensuite à préparer lui-même une essence aussi pure que possible et la chlorhydrate à sec à diverses températures : — 15°, 0°, 35°, 60°, 100° et constate qu'à 35 pour 100 on a 67 pour 100 de solide (35 pour 100 de liquide), à 100°, il n'y a plus de solide. Dans l'alcool, pas de chlorhydrate solide.

Berthelot conclut enfin que le chlorhydrate liquide obtenu à sec a une existence propre, puisqu'il peut posséder un pouvoir rotatoire supérieur à celui du chlorhydrate solide qu'il est censé tenir en dissolution ; ce qui prouve que Deville avait émis une opinion erronée à son égard.

1875. Riban perfectionne la méthode de séparation du solide d'avec le liquide ; en distillant le liquide dans le vide, il y trouve un peu de bichlorhydrate de térébenthène (de dipentène), en accord avec le léger excès de chlore de ce liquide. Il ne donne pas le point d'ébullition du liquide. Il fait une expérience qui démontre que le liquide contient un peu d'une substance plus chlorhydratable et confirme les données de Berthelot relatives à l'existence propre d'un chlorhydrate liquide, d'après le pouvoir rotatoire.

1877. Atterberg émet sur l'activité optique d'un chlorhydrate liquide d'australène des opinions spéciales d'après lesquelles ce serait en cas de chlorhydratation incomplète que le liquide aurait un pouvoir rotatoire supérieur à celui du solide. Le liquide ne contiendrait pas de chlorhydrate défini.

1879. Nouvelle négation, ou à peu près, de l'existence propre d'un chlorhydrate liquide de pinène par Tilden.

1883. Barbier prépare avec une même essence de térébenthine deux chlorhydrates liquides : l'un en présence d'alcool absolu, l'autre à sec. Il les distille, rectifie et donne leurs constantes, les décompose par la potasse alcoolique. Malgré sa perfection par rapport à bien des travaux antérieurs, ce travail ne permet aucune induction sur la nature des liquides en question.

1887. Wallach, sans approfondir spécialement la question,

admet que le phénomène de liquéfaction du mélange de mono- et de dichlorhydrate est la cause principale de la production de liquides.

1891. Marsh et Gardner font des expériences qui prouvent l'individualité du chlorhydrate liquide, en raison de son pouvoir rotatoire élevé. A noter qu'en décomposant le chlorhydrate liquide d'australène, ils ont obtenu du dipentène ; ils n'ont pas réussi avec celui de térébenthène.

1904. Barbier et Grignard dans ce premier travail crurent que le chlorhydrate liquide de pinène (préparé en présence d'alcool) était le véritable chlorhydrate du pinène α , sans déplacement interne, ayant conservé le pont du pinène.

1905. Béhal prend un brevet pour exploiter précisément les chlorhydrates liquides ; le mode opératoire est décrit de telle façon qu'on utilise les composés bornyliques ou camphéniques de ces liquides.

1907. Aschan trouve dans les chlorhydrates liquides d'un pinène brut d'essence américaine un chlorhydrate dont la décomposition fournit un carbure-nouveau, le pino-lène, dont le chlorhydrate fournit à son tour un carbure nouveau, l'isopinène.

1910. Barbier et Grignard trouvent que les chlorhydrates liquides contiennent du chlorure de fenchyle ; ils estiment que la substance mère de cet alcool ne saurait être le pinène ; ce pourrait être le nopinène, mais alors il y en aurait plus qu'on ne le croit dans une essence bouillant de 158 à 161°. (On a su depuis qu'il y en a effectivement beaucoup plus.)

1910. Vavon estime que le pinène β et le pinène α concourent pour une même part à la formation du chlorhydrate liquide.

1914. Aschan montre que la fixation initiale de ClH sur le pinène ou le nopinène donne d'abord un chlorure tertiaire qui s'isomérisé ensuite. Il ne prend en considération que la transformation en chlorure bornylique. Son travail contient cette expérience intéressante que si l'on part de nopinène, l'aniline transforme le chlorure tertiaire en α pinène ; ceci prouve que le chlorure tertiaire est le même à partir de l'un ou l'autre pinène.

1924. M. Delépine prouve que l'alcool fenchylique provient véritablement, dans les expériences de Bouchardat et Lafont, aussi bien du pinène α que du pinène β , lors de leurs transformations en éthers sous l'influence des acides. Répétant les expériences de Barbier et Grignard sur un chlorhydrate liquide obtenu à sec avec l'essence de pin d'Alep, il prouve que ce chlorhydrate liquide contient du chloruré de fenchyle. Le nopinène n'est pas nécessaire à sa production (il en produirait d'ailleurs puisque le stade intermédiaire entre les pinènes et les éthers est le même pour les deux pinènes d'après le travail précédent).

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

A. — Importance du choix de l'essence mise en œuvre

Dans les nombreux mémoires mentionnés dans la première partie de ce travail, on a vu que la plupart des auteurs se sont adressés à l'essence de térébenthine de Bordeaux pour préparer leurs chlorhydrates. Or, on sait aujourd'hui qu'une telle essence est surtout constituée par un mélange de pinènes α et β dont les proportions varient à peine.

Darmois, en s'appuyant sur les propriétés optiques, a calculé que pour 100 parties d'essence passant à 155 à 163°, il y a 62 parties de pinène α et 38 de pinène β .

D'après M. Dupont (1), la constitution de l'essence du pin maritime non rectifié spécialement serait :

α pinène.....	63
β pinène.....	26,5
Queues	10,5

La plupart des essences d'autres origines sont en général encore plus complexes. Comme il est très long de séparer complètement par la distillation le pinène du nopinène, et comme ce dernier corps risquait de venir compliquer le problème des chlorhydrates liquides, je me suis adressé directement à l'essence de térébenthine d'Alep.

(1) G. DUPONT, *Chim. et Ind.*, t. 8, p. 549, 1922.

Cette essence est extraite de la gemme du pin d'Alep ou pin de Jérusalem (*Pinus Halepensis*. Mill. Conifères) que l'on rencontre en Algérie et dans presque toute l'Europe méridionale. En Provence, particulièrement, les plantations de ce pin s'étendent rapidement et couvrent déjà de nombreux hectares.

Cette essence a une composition très homogène. Suivant Dupont (*loc. cit.*) on aurait dans 100 parties : 95 parties de pinène dextrogyre et 5 parties de queues.

Ces queues contiennent presque uniquement de l'acétate de bornyle et un sesquiterpène particulier. Elles contribuent, d'après Dupont, à augmenter la quantité de produits huileux obtenus par la chlorhydratation du pinène. Je les ai éliminées.

Toutes les essences fournies sous le vocable d'essence de pin d'Alep ne sont pas identiques ; d'un échantillon à l'autre, les différences sont souvent très grandes et il importe de vérifier le produit avant de s'en servir.

On sait par les travaux de Vèzes (1) et de Tsakalatos (2) que cette essence est très dextrogyre ($\alpha_D = 46$ à 48 degrés).

Ayant reçu au laboratoire vingt litres d'une essence de térébenthine de pin d'Alep du département des Bouches-du-Rhône, j'ai soumis 500 centimètres cubes de ce produit pour le purifier à un grand nombre de rectifications sous la pression de 15 millimètres. Je me suis servi d'une grande colonne Dupont garnie de paniers en nickel (3) que l'on trouve à la maison Leune, à Paris.

Le ballon contenant les 500 centimètres cubes d'essence était plongé dans un bain d'huile. L'essence initiale avait une rotation de $\rho_D = + 21^{\circ}10'$ sous 1 décimètre.

Après quatre tours de rectifications, j'ai obtenu les fractions suivantes, chaque fraction étant constituée par le mélange de portions ayant un écart maximum de rotation d'un demi-degré.

(1) M. VÈZES, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 931, 1909.

(2) D. E. TSAKALATOS, *J. Ph. et Ch.* (7), t. 11, p. 70, 1915.

(3) G. DUPONT, *Chim. et Ind.*, t. 8, p. 549, 1922.

1 ^{re} fraction	53 cc.	$\rho_D = 28^\circ$	à 28°30'
2 ^{me} —	225 —	$\rho_D = 27^\circ 30'$	à 28°
3 ^{me} —	120 —	$\rho_D = 27^\circ$	à 27°30'
4 ^{me} —	40 —	$\rho_D = 25^\circ 14'$	
5 ^{me} —	28 —	$\rho_D = 21^\circ 54'$	
Résidu coloré.....	34 —	$\rho_D = -3^\circ$	

J'ai examiné les deux fractions extrêmes au polarimètre sous des longueurs d'onde différentes pour en déterminer la dispersion rotatoire, et la comparer aux chiffres donnés par M. Darmois pour le pinène α .

$\lambda =$	589	579	546	492	436
1 ^{re} fraction $\rho =$	28°25	29°60	33°50	41°05	56°05
Dispersion.....	1	1,047	1,18	1,45	1,98
5 ^{me} fraction $\rho =$	21,36	22,45	25,55	32,50	44,25
Dispersion.....	1	1,05	1,19	1,52	2,07
D'après Darmois	1	1,043	1,185	1,515	2,017

Il est manifeste que l'essence en question contenait quelque substance autre que le pinène α dans les portions de tête.

Pour m'en rendre compte, j'en ai rectifié une certaine quantité à la pression ordinaire avec une colonne Vigreux les résultats après trois tours ont été les suivants :

1....	12 cc.....	E = Au-dessous de 153°	$\rho_D = 28^\circ 50'$
2....	17 cc.....	E = 153° à 153°5.....	$\rho_D = 28^\circ 40'$
3....	120 cc.....	E = 153°5 à 153°7.....	$\rho = 28^\circ 38'$
4....	95 cc.....	E = 153°7 à 154°	$\rho_D = 28^\circ$
5....	90 cc.....	E = 154° à 154°5.....	$\rho = 27^\circ 30'$
6....	45 cc.....	E = 154°5 à 155°	$\rho_D = 26^\circ 30'$
7....	37 cc.....	E = 155° à 157°5.....	$\rho = 24^\circ 50'$
8....	21 cc.....	E = 157°5 à 159°	$\rho = 24^\circ$
9....	13 cc.....	E = 159° à 159°5.....	$\rho_D = 23^\circ 8'$
10....	10 cc.....	E = 159°5 à 160°	$\rho_D = 23^\circ$
11....	6 cc.....	E = 160° à 170°	$\rho_D = 16^\circ 26'$

Le résidu des distillations de toutes les opérations précédentes commence à bouillir vers 220°. Je ne m'en suis pas occupé.

Comme le pinène pur bout à 155°, ces résultats confirment

l'impression précédente que l'essence en question contient quelque substance étrangère. Vu son bas pouvoir rotatoire, je ne l'ai pas utilisée et me suis servi d'un autre échantillon provenant de la maison Carme, à Auriol (Bouches-du-Rhône). Ce produit accusait une rotation $\rho_D = + 38^{\circ}50'$ sous 1 décimètre. Je l'ai soumis à de nombreuses rectifications dans le vide avec la colonne Dupont. Voici, entre de nombreuses autres, trois de ces opérations.

500 cc. essence primitive $\rho = 38^{\circ}50'$ donnent	{	90 cc.....	$\rho = 40^{\circ}50'$
		180 —.....	$40^{\circ}40'$
		90 —.....	$40^{\circ}30'$
		90 —.....	$40^{\circ}20'$
		40 —.....	$39^{\circ}40'$
		10 —.....	Résidu
700 cc. ayant $\rho = 40^{\circ}40'$ d'op. antérieures donnent	{	180 cc.....	$\rho = 41^{\circ}$
		180 —.....	$40^{\circ}50'$
		90 —.....	$40^{\circ}40'$
		180 —.....	$40^{\circ}30'$
		60 —.....	$40^{\circ}10'$
		10 —.....	Résidu
700 cc. ayant $\rho = 40^{\circ}30'$ donnent	{	90 cc.....	$\rho = 41^{\circ}$
		360 —.....	$40^{\circ}50'$
		180 —.....	$40^{\circ}40'$
		60 —.....	$40^{\circ}30'$
		10 —.....	Résidu

La portion $40^{\circ}50'$, la plus importante, a présenté sensiblement la dispersion rotatoire de l' α pinène. J'ai trouvé 2,03 pour le rapport des déviations avec $\lambda = 436$ et $\lambda = 589$.

Comme je me proposais de faire mes expériences sur une certaine quantité de produit, je me suis adressé à la fraction $\rho_D = 40^{\circ}50'$ plus aisée à obtenir que la fraction 41° et j'ai continué les rectifications jusqu'à ce que j'aie pu en recueillir huit litres.

J'ai soumis environ 5 litres 500 de cette essence à la chlorhydratation par le procédé ordinaire. (Action de l'acide chlorhydrique sec sur le pinène sec à 0°) ; j'ai fait de plus un essai de chlorhydratation sur un litre par le même procédé, mais à la température de 100 degrés. J'ai conservé le reste de l'essence pour divers essais. (Acide pinonique, semi-carba-

zone, etc.), que l'on verra plus loin dans l'étude des produits de tête des chlorhydrates liquides.

Un autre échantillon d'essence de pin d'Alep provenant aussi de la maison Carme ayant une rotation initiale de $38^{\circ}42'$ fournit une importante portion ayant $\rho_D = 42^{\circ}10'$, et servit pour la chlorhydratation suivant la technique indiquée par Barbier dans son mémoire de 1883.

B. — Chlorhydratations et rectifications des liquides

Première expérience de chlorhydratation. — J'ai fait cette chlorhydratation en faisant simplement agir de l'acide chlorhydrique sec sur de l'essence sèche ($\rho_D = 40^{\circ}50'$) et refroidie. Voici quelques détails :

On prend un ballon à large ouverture d'une contenance d'un litre, bien séché, et on y introduit 500 grammes d'essence. Ce ballon plonge dans une grande capsule pleine de glace fondante ; il est fermé par un bouchon de liège percé de trois trous. Le premier trou sert à faire passer un thermomètre dont le réservoir baigne dans l'essence ; le second permet d'introduire un tube allant toucher le fond du ballon pour faire barboter le gaz. Ce tube est mis en relation avec une colonne à ponce sulfurique suivie d'un flacon laveur muni d'un tube de sûreté et contenant également de l'acide sulfurique. Le flacon communique enfin avec un grand ballon en pyrex dans lequel on produit le gaz chlorhydrique.

Du troisième trou du bouchon s'échappe un tube conduisant le gaz en excès dans une colonne à ponce sulfurique communiquant avec un flacon laveur à acide sulfurique suivi enfin d'un tube plongeant dans l'eau pour absorber l'acide non combiné. Par cette disposition, l'essence de térébenthine est bien protégée contre l'humidité. Le gaz chlorhydrique était formé dans un grand ballon en pyrex, en faisant agir l'acide sulfurique à 75 pour 100 sur du chlorure de sodium. Pendant toutes mes chlorhydratations, la vitesse d'écoulement du gaz était environ de deux bulles à la seconde.

Au début la température de l'essence descend à $+ 3^{\circ}$,

puis, pendant tout le temps que dure l'absorption de l'acide par le pinène, cette température se maintient à $+ 10^{\circ}$ au plus ; enfin pendant le dernier quart d'heure le thermomètre indique 45° - 50° degrés. Malgré le refroidissement extérieur il se produit alors une abondante cristallisation. Dès ce moment, on ne constate plus d'absorption d'acide ; j'ai considéré l'opération comme étant terminée ; elle avait duré quatre heures.

J'ai fait neuf chlorhydratations successives en mettant chaque fois en œuvre 500 centimètres cubes d'essence.

Le liquide incolore pendant un certain temps devient à la fin de l'opération légèrement jaunâtre ; on n'a pas ces colorations foncées données par les essences insuffisamment rectifiées.

Deuxième expérience. — J'ai fait agir de l'acide chlorhydrique sec sur 500 centimètres cubes d'essence sèche maintenue à 100° degrés.

J'emploie le même appareil que précédemment, en remplaçant la grande capsule contenant la glace par un bain d'huile à 100° degrés. La masse reste liquide pendant toute l'opération. En se refroidissant, elle abandonne des cristaux. La couleur se fonce rapidement et à la fin de l'opération la teinte est devenue brun foncé. Dans cette expérience j'ai obtenu par cristallisation spontanée et après essorage 337 grammes de solide. J'en ai déterminé le pouvoir rotatoire :

Poids du produit..... 1 gr. 530 en 20 cc. CHCl_3
Déviation observée.... $4^{\circ}14'$ sous 2 dm., d'où $[\alpha]_D = 26^{\circ}6$

Le liquide essoré pèse 390 grammes : il est fortement actif encore.

Poids du produit..... 1 gr. 6970 en 20 cc. Alc. abs.
Déviation observée.... $5^{\circ}36'$ sous 2 dm., d'où $[\alpha]_D = 32^{\circ}99$

Troisième expérience. — Essence $\rho_D = 41^{\circ}20'$. Pour opérer la chlorhydratation j'ai suivi la technique indiquée par Barbier dans son mémoire de 1883.

Cinq cents centimètres cubes d'essence ont été dissous dans 1 litre d'alcool absolu ; j'ai fait passer à refus un courant de gaz chlorhydrique dans cette solution maintenue à 60 degrés. La masse prend une couleur brun foncé. Il ne se forme aucune cristallisation même après refroidissement. L'opération est plus longue que précédemment. Elle dure 6 heures environ. J'ai employé dans cette expérience l'appareil déjà décrit. Le ballon contenant l'essence baigne dans une capsule d'eau maintenue à 60° ; d'autre part, le tube servant à l'évacuation du gaz non combiné est surmonté d'un réfrigérant à reflux pour condenser les vapeurs d'alcool qui sont très abondantes à cette température. J'ai soumis 1 litre d'essence à ce traitement.

Purification des corps liquides obtenus par chlorhydratation dans la glace

Après chacune des neuf chlorhydratations j'ai séparé par simple essorage à la trompe les cristaux des parties liquides.

Voici en poids les proportions de ces deux constituants :

	Poids du solide	Poids du liquide	Déviation du liquide sous 1 décim.
1 ^{re} opération.....	335 gr.	265 gr.	39°4'
2 ^{me} —	350	250	38°46'
3 ^{me} —	330	270	37°50'
4 ^{me} —	345	290	38°24'
5 ^{me} —	390	270	36°40'
6 ^{me} —	330	268	38°40'
7 ^{me} —	320	295	38°50'
8 ^{me} —	252	370	37°16'
9 ^{me} —	340	300	38°50'
TOTAUX.....	2.992	2.578	

J'ai fixé 1.070 grammes de ClH, au lieu de 1.207, chiffre théorique. Au moment où les expériences furent arrêtées, l'absorption était très faible ; on verra plus loin qu'il n'y a

pas eu à le regretter, puisque cela m'a permis d'étudier les carbures non atteints par la chlorhydratation. La densité du liquide était de 0,980 à 18 degrés.

J'ai déterminé son pouvoir rotatoire dans divers solvants. Le tableau suivant résume les résultats obtenus en dissolvant un poids p de chlorhydrate liquide dans quantité suffisante de solvant pour obtenir 20 centimètres cubes et en observant sous 2 décimètres.

Solvant	p	ρ	$[\alpha]_D$
Alcool absolu.....	2 gr. 6415	10°26'	39°5
Benzène.....	2 gr. 4340	10°6'	41°5
Sulfure de carbone.....	2 gr. 0450	8°50'	43°2
Tétrachlorure de carbone..	1 gr. 7140	7°	40°8
Trichloréthylène.....	1 gr. 5620	6°14'	39°9
Chloroforme.....	1 gr. 2885	5°	40°0

Le pouvoir rotatoire est presque indépendant de la nature du solvant employé et égal à celui du liquide pur.

La partie cristallisée examinée dans le chloroforme a présenté un pouvoir rotatoire de 31°2.

Toutes ces déterminations furent faites les 22 et 23 mars 1925. A cette date, 2,578 grammes de liquide furent placés dans des flacons bien bouchés et abandonnés au repos pendant un mois à la température du laboratoire ; il s'en sépara peu à peu du chlorhydrate solide et le 29 avril je pus recueillir par essorage 163 grammes de cristaux. J'ai voulu me rendre compte si les pouvoirs rotatoires des parties solides ou liquides avaient varié.

Une nouvelle détermination polarimétrique faite sur les cristaux déposés indiqua un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 31°6$ (chloroforme).

Pour la partie liquide, deux déterminations furent faites dans l'alcool absolu et le sulfure de carbone : elles donnèrent des pouvoirs rotatoires respectifs de 41°1 et 45°1, c'est-à-dire que les pouvoirs rotatoires avaient très peu varié avec le temps. Leur augmentation provenait de la soustraction de chlorhydrate solide moins actif.

Les 2.410 grammes de liquide restant furent refroidis par un mélange de glace et de sel et ainsi portés à une température oscillant entre -8 et -10 degrés. Il se produisit de nouveaux cristaux qui se liquéfiaient dans leur eau-mère, si on essayait de les essorer à la température ordinaire. Pour augmenter le rendement en solide j'ai utilisé un appareil assez semblable à celui que Riban avait imaginé (*loc. cit.*).

J'ai pris une cloche à vide renversée non munie de son robinet. Dans l'intérieur, j'ai placé une sorte de tulipe en verre ayant un fort diamètre, dont la partie tubulaire passait par l'ouverture de la cloche et venait s'adapter sur une fiole à essorer. Le liquide à refroidir est placé dans la tulipe garnie au fond d'un tampon de coton faisant fonction de filtre. Le mélange réfrigérant se trouve dans l'espace annulaire. Lorsque la trompe ne fonctionne pas, les premiers cristaux empêchent le liquide de s'écouler. La réfrigération ayant précipité du solide, on le séparera du liquide qui l'imprègne en actionnant la trompe. Par ce système, j'ai pu séparer 335 grammes de la forme solide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 31.07$.

Les mélanges réfrigérants ne déterminant plus la précipitation de cristaux, j'ai soumis la masse liquide à de très nombreuses rectifications dans le vide sous la pression de 15 millimètres. Le ballon contenant la masse à distiller était chauffé à l'aide d'un bain d'huile. J'ai employé d'abord la colonne Crismer, puis la colonne Vigreux.

Au début, dans une première série de rectifications, pour des températures comprises entre 90 et 100° , j'obtenais une importante cristallisation dans le réfrigérant constitué par un simple tube. L'ensemble de ces cristaux bien essorés pesait 93 grammes.

Leur pouvoir rotatoire était de $31.08'$. Dans une deuxième série de rectifications, les portions passant de 80 à 90° restaient liquides même dans la glace ; il en fut ainsi de celles passant de 100 à 110 degrés. Les fractions intermédiaires s'étageant de 90 à 100° devenaient semi-solides par refroidissement à zéro degré. Après essorage j'ai pu retirer encore 93 grammes de solide.

Voici quelles étaient l'importance et les caractères des fractions liquides obtenues à ce moment.

Portions passant entre	Odeur	Poids	Densités à 18°	Déviations sous 1 décim.
58-60°	Pinène	87 gr.	0,8645	45°12'
60-65°	—	84	0,8673	51°14'
65-70°	—	35	0,8728	56°
70-75°	—	82	0,8877	58°50'
75-80°	Plus ou moins citronnée	122	0,9153	52°50'
80-85°		120	0,9519	41°20'
85-90°		110	0,9861	30°44'
90-95°		149	0,9947	38°14'
95-100°		96	1,0397	43°50'
100-105°		120	0,9877	60°50,
105-115°		38	0,9844	66°34'
		1.043		

J'ai repris chacune des portions portées dans le tableau ci-dessus et par de très nombreuses distillations j'ai rassemblé, autant que faire se peut, la partie bouillant entre 90-100 degrés. Cette dernière partie fut refroidie par évaporation de chlorure de méthyle, et après avoir essoré les cristaux au sein même du mélange réfrigérant grâce à un appareil semblable à celui qui a été décrit plus haut, mais de dimensions beaucoup moindres et dans lequel la cloche à vide a été remplacée par un vase à double paroi, la partie liquide fut soumise à une nouvelle distillation. Je séparais ainsi une partie passant au-dessous de 90 degrés. Ce résidu bouillant plus haut, plongé de nouveau dans le liquide réfrigérant, donnait encore de nouveaux cristaux que je séparais et un liquide que je distillais. En répétant la même manœuvre un grand nombre de fois, j'ai réussi à séparer 300 grammes environ de produit solide.

Il me restait à ce moment 695 grammes de liquide répartis de la façon suivante :

Portions passant entre	Odeur	Poids	Densités à 18°	Déviation sous 1 décim.
58-60°	Pinène	58 gr.	0,8583	44°10'
60-65°	—	27	0,8555	52°8'

Portions passant entre	Odeur	Poids	Densités à 18°	Déviation sous 1 décim.
65-70°	—	20 gr.	0,8577	60°4'
70-75°	—	51	0,8594	69°46'
75-80°	Plus ou moins citronnée	72	0,8814	67°14'
80-85°		49	0,9064	55°34'
85-90°		95	0,9557	34°8'
90-95°		44	0,9821	29°8'
95-100°		44	0,9914	34°20'
100-105°	—	127	0,9929	51°10'
105-110°		100	0,9848	66°4'
110-115°		8	0,9705	71°
		695		

Les fractions de tête passant entre 58 et 75° redistillées et refroidies plusieurs fois par du chlorure de méthyle ne laissèrent plus déposer de parties solides. Je les ai mises de côté pour des essais relatés plus loin.

J'ai soumis encore une dernière fois à de très nombreuses distillations toutes les fractions passant au-dessus de 75°, en séparant toujours le chlorhydrate solide qui se déposait dans les fractions 90-100° refroidies dans le chlorure de méthyle, et cela jusqu'à ce qu'il ne s'en déposât plus.

Cette dernière série de distillations m'a encore donné 160 grammes de cristaux. Si l'on additionne l'ensemble de tous les produits solides que j'ai pu séparer on arrive au chiffre de 4.138 grammes, et il reste 499 grammes de liquide. Le tableau suivant indique l'ensemble des liquides finalement obtenus, et sur lesquels ont porté les expériences indiquées plus loin pour essayer de caractériser les corps entrant dans leur composition.

Portions passant à	Odeur	Poids	Densités à 18°	Déviation sous 1 décim.
58-60°	Pinène	58 gr.	0,8583	44°10'
60-65°	—	27	0,8555	52°8'
65-70°	—	20	0,8577	60°4'
70-75°	—	56	0,8556	80°30'

Portions passant entre	Odeur	Poids	Densités à 18°	Déviation sous 1 décim.
75-80°	Plus ou moins citronnée	45	0,8804	69°30'
80-85°		14	0,9100	50°50'
85-90°		34	0,9272	40°12'
90-95°		25	0,9760	21°32'
95-100°		18	1,061	25°50'
100-105°		81	0,9894	51°22'
105-110°	—	88	0,9855	62°30'
110-115°	—	33	0,9868	64°50'
		<u>499</u>		

Sachant que l'on a :

Essence mise en œuvre.....	3.870 grammes
— mise en œuvre + HCl fixé =	4.940 —
Poids du corps solide	4.138 —
— — — liquide	499 —

Il apparaît une perte de 300 grammes, conséquence inévitable de ces très longues rectifications.

Ces distillations laborieuses au plus haut degré ont duré huit mois environ. Sur l'ensemble (essence employée + HCl fixé) le rendement en solide séparable a donc été de 83 pour 100; celui du liquide de 13 pour 100.

Distillation des corps liquides obtenus dans la 3^e expérience de chlorhydratation (Procédé Barbier).

Nous avons déjà dit qu'aucune cristallisation ne s'était produite lorsque la masse fut redevenue à la température du laboratoire. Pour séparer de l'alcool les corps résultant de la chlorhydratation, j'ai ajouté une grande quantité d'eau (environ 8 litres), une partie huileuse s'est séparée. Je l'ai isolée par décantation et j'ai épuisé ensuite à cinq reprises la masse aqueuse par du benzène cristallisable. Ce benzène desséché fut récupéré par distillation à la pression normale, il resta dans le ballon une masse huileuse qui fut mêlée avec la première. Quant aux eaux ainsi épuisées, comme elles

n'indiquaient plus aucune déviation dans le tube de deux décimètres, elles furent rejetées.

J'ai rectifié dans le vide sous la pression de 15 millimètres ces portions huileuses en me servant d'une colonne Vigreux.

Une première série de rectifications m'a donné deux lots importants de liquide. L'un passant à 80-82°, l'autre à 110-120 degrés.

J'ai pu séparer assez aisément, en refroidissant les dernières fractions de distillation des portions de tête dans du chlorure de méthyle, 33 grammes d'une masse cristallisée de monochlorhydrate solide.

Dans une deuxième série de rectifications le lot 80-82° n'a pas subi de variations importantes, mais celui 110-120° a disparu en grande partie pour donner 260 grammes de cristaux micacés de dichlorhydrate de dipentène, ainsi qu'on le démontrera plus loin.

L'ensemble de ces rectifications m'a demandé deux semaines.

Les portions liquides restantes furent les suivantes :

Portions passant à	Densités à 19°	Déviation sous 1 décim.	Poids
77-80°	0,9410	1°26'	51 gr.
80-82°	0,9677	9°46'	273
82-84°	0,9825	18°24'	21
84-87°	0,9831	17°10'	16
87-90°	0,9842	13°20'	8
90-95°	0,9821	9°16'	16
95-100°	0,9927	6°	16
100-105°	1,004	8°10'	11
105-110°	1,0191	3°20'	23
110-115°	1,0418	1°	23
Au-dessus de 115°	1,0575	1°	35
			493

J'ai fait mes essais sur ces diverses fractions. Redistillées, elles n'abandonnent plus de solide. Refroidies, les fractions passant jusqu'à 100° restent liquides ; tandis que les quatre dernières se prennent en masse.

Les portions jusqu'à 100° furent également traitées par

la neige carbonique imbibée d'acétone. De 20° et au-dessous la masse avait l'aspect de l'empois d'amidon ; sa viscosité diminuait à mesure que s'élevait la température. Je n'ai pas pu séparer de solide.

C. — Essais sur les chlorhydrates de l'opération faite à froid

Chlorhydrate solide. — J'ai mêlé quelques grammes des nombreuses portions solides obtenues au début, ou au cours des rectifications, de façon à obtenir un échantillon moyen. Je l'ai purifié par trois cristallisations successives dans l'alcool absolu.

Un dosage de chlore par le procédé à la chaux a donné :

Poids du produit...	0,5419
Poids de ClAg.....	0,4414, d'où 20,14 % de chlore

le chiffre théorique pour un monochlorhydrate est de : 20 gr. 57 pour 100. On a vu antérieurement que le pouvoir rotatoire était d'environ 31 degrés. J'en ai transformé un peu en camphène suivant une technique indiquée par Reyhler (1). Je n'ai pas suivi la méthode de Meyer (emploi de phénate de plomb en solution dans un excès de phénol) (2).

Dans le procédé Reyhler, on commence par faire le phénate alcalin.

Pour cela on chauffe modérément.

Acide phénique neige.....	47 grammes
Potasse à 75 %/o.....	18 —

On porte le tout à 170° et l'on maintient cette température pendant une dizaine de minutes pour éliminer l'eau. On laisse refroidir jusqu'à 100 degrés. On ajoute ensuite 25 grammes du corps à décomposer. On chauffe le tout au bain d'huile

(1) A. REYHLER, *Bull. Soc. chim.* [3], t. 15, p. 371, 1896.

(2) A. MEYER, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 33, p. 529, 1923.

25 à 30 minutes à 155-165°, le ballon étant muni d'un réfrigérant à reflux. Après ce temps de chauffe, on adapte à l'appareil un réfrigérant descendant et l'on distille.

De 155° à 165° on recueille une grande quantité de camphène. A partir de 208° passe le chlorhydrate de pinène non décomposé.

Les diverses fractions de la distillation furent lavées avec une solution de potasse pour enlever le phénol, puis lavées encore trois fois à l'eau pour ôter la potasse en excès.

Les parties passant à la distillation de 155 à 165° avaient exactement le même aspect et la même odeur qu'un échantillon de camphène du laboratoire.

J'ai mélangé un poids égal de ces deux corps ; le point de fusion était de 47-48 degrés. Ces corps pris isolément fondent également à la même température. Les chlorhydrates solides séparés au cours des rectifications représentent donc bien du monochlorhydrate de pinène.

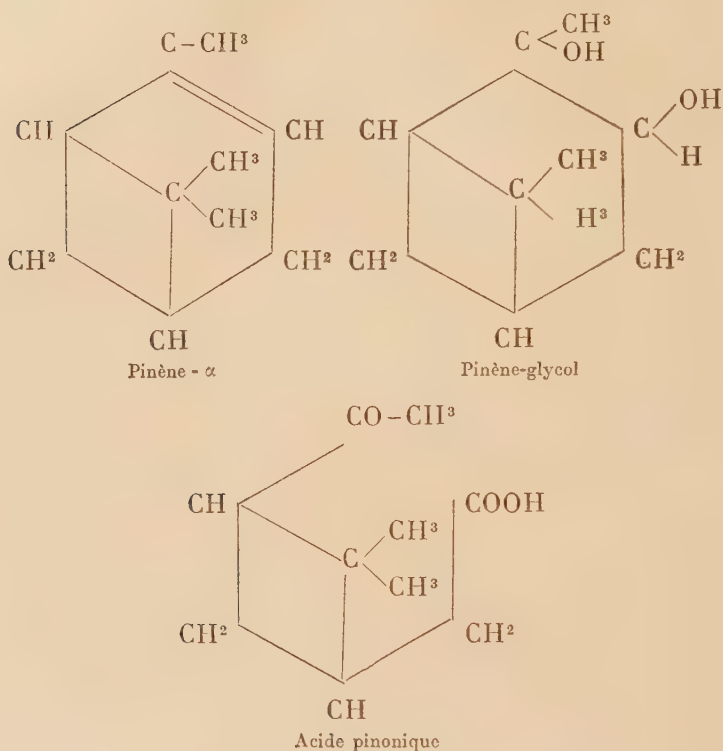
Chlorhydrates liquides

I. *Essais sur les fractions de tête.* — Le tableau de la p. 59 contient trois fractions légères 58-60°, 60-65°, 65-70° dont les densités à 18° indiquent évidemment qu'elles sont fort peu chlorées. En fait, un mélange de 10 grammes de chacune de ces portions a montré qu'il n'y avait que 1 pour 100 de chlore.

La première, à la pression atmosphérique, bouillait à 155-156°, comme le pinène dont elle possédait d'ailleurs l'odeur. J'ai pris la dispersion et trouvé des nombres fort voisins de ceux du pinène α .

La preuve qu'elles contenaient bien de ce carbure n'ayant pas réagi a été faite par la transformation en acide pinonique, puis en semi-carbazone de cet acide, suivant des procédés que M. Delépine n'a pas encore publiés et qui conservent à l'acide pinonique un pouvoir rotatoire en rapport direct avec l'activité optique du pinène, alors que les méthodes utilisées jusqu'ici racémisent cet acide. La réaction

comporte deux temps. Au début il y a fixation de 2 oxydriles sur le pinène et suppression d'une double liaison. L'oxydation se poursuivant, il y a ouverture de la chaîne.



La réaction fut effectuée sur le mélange des trois fractions qui avait servi à doser le chlore.

Dans un premier essai, j'ai pris :

Mélange à étudier	13 grammes
Solution contenant	31 gr. 6 de MnO ⁴ k dans 500 cc.
Sulfate de AzH ⁴	6 gr. 50

J'ai fait une deuxième oxydation en prenant :

Mélange à étudier	13 grammes
Solution permanganique	500 cc.
Pyridine	4 cc.
Acide sulfurique normal	50 cc.

J'ai porté ces deux mélanges sur un agitateur électrique qui a remué les masses jusqu'à ce que la teinte rouge du permanganate ait disparu. Ce résultat est plus rapidement atteint dans le second cas, mais l'élévation de température est plus considérable.

On sépare par essorage l'oxyde de manganèse formé. On le lave plusieurs fois à l'eau distillée. On alcalinise, s'il y a lieu, les parties aqueuses ; on les épuise à trois reprises avec du chloroforme pour enlever des produits neutres. La quantité de chloroforme à employer doit égaler le cinquième du volume des parties aqueuses. On acidifie ensuite la liqueur avec de l'aide sulfurique dilué ; l'acide pinonique est mis en liberté ; on le retire par trois épuisements au chloroforme, employés dans les mêmes proportions que ci-dessus. Ces solutions chloroformiques ou éthérées sont lavées à l'eau distillée, desséchées par du sulfate de sodium anhydre et distillées pour récupérer la majeure partie du solvant. Le résidu abandonné à l'évaporation spontanée laisse un acide bien cristallisé, d'une teinte moins jaune que lorsqu'on hâte l'évaporation du chloroforme à l'aide du bain-marie bouillant.

Ces deux méthodes m'ont donné sensiblement le même rendement en acide pinonique brut, soit 5 grammes pour 13 grammes de carbure mis en œuvre, soit 38%. On a transformé les acides en semi-carbazones. Pour cela, on commence par dissoudre les 5 grammes d'acide pinonique dans 10 centimètres cubes d'alcool à 95° ; on filtre, s'il y a lieu, et on ajoute une solution filtrée contenant 5 grammes de chlorhydrate de semi-carbazide, 5 grammes d'acétate de potassium, dans 15 centimètres cubes d'eau.

En mélangeant ces deux solutions, la semi-carbazone précipite. Après repos de vingt-quatre heures, on essore à la trompe, lave à l'eau distillée et sèche.

Chacun des deux acides précédents m'ont donné 6 gr. 50 de semi-carbazone.

Pour la semi-carbazone de l'acide obtenu par le procédé au sulfate d'AzH⁴ j'ai eu $[\alpha]_D = 81^{\circ}41$ pour une solution dans la soude ($p = 0,504$; $v = 20$ cc. ; $l = 2$ dm, $\rho = 4^{\circ}6'$)

Pour la semi-carbazone de l'acide obtenu par le procédé à la pyridine, j'ai eu $[\alpha]_D = 84^{\circ}3$, ($p = 1,198$, soude 1 cc. eau Q. S. pour 20 cc., $l = 2$ dm ; $\rho = 10^{\circ}6'$).

Afin d'avoir des produits me permettant de faire des comparaisons, j'ai répété l'oxydation sur l'essence originelle.

Par le procédé au sulfate d'ammonium, le rendement en acide pinonique a été de 44 pour 100, et le pouvoir rotatoire de la semi-carbazone $[\alpha]_D = 85^{\circ}1$ ($p = 0,8814$; eau alcal. 20 cc. ; $l = 2$ dm ; $\rho = 7^{\circ}30'$).

Par le procédé à la pyridine, le rendement a été de 57,5 pour 100 et le pouvoir rotatoire de la semi-carbazone $[\alpha]_D = 86^{\circ}7$ ($p = 0,942$; eau alcal. 20 cc. ; $l = 2$ dm ; $\rho = 8^{\circ}10'$).

Toutes ces caractérisations me permettent de conclure que les trois portions de tête contiennent du pinène n'ayant pas réagi, que l'on retrouve avec un pouvoir rotatoire inaltéré.

Essais sur la fraction 70-75°

Cette fraction a attiré mon attention par son importance (56 grammes) (p. 59).

Sa faible densité $d_{18} = 0,8556$ me laisse prévoir que sa teneur en chlore doit être peu considérable ; en effet, un dosage à la chaux donne :

Poids du corps... 0 gr. 9410

Poids de ClAg... 0 gr. 0970, soit 2 gr. 54 % de chlore.

L'odeur fortement citronnée, la grande déviation $\rho_D = 80^{\circ}30'$ sous 1 décimètre me poussèrent à rechercher le limonène.

Les auteurs conseillent de caractériser ce corps en en faisant le tétrabromure. Pour me familiariser avec cette manipulation et avoir des produits de comparaison, j'ai soumis à la bromuration un échantillon de limonène existant au laboratoire. Je l'ai d'abord rectifié par distillation et j'ai recueilli la partie passant au-dessous de 179° . La déviation sous 1 décimètre était $\rho_D = 97^{\circ}8'$. La bromuration s'est effectuée

suivant la technique indiquée par Wallach et Conrady (1). Pour cela on mélange dans un flacon à large ouverture : Carbure, 1 volume ; Alcool absolu, 4 volumes ; Ether anhydre, 4 volumes.

On porte le tout dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Lorsque la température s'est abaissée vers -15° , on ajoute, par très petites portions et en agitant, du brome purifié et desséché (0 volume 7). La réaction étant terminée, on verse le contenu du flacon dans un grand cristallisoir pour favoriser l'évaporation de l'éther et de l'alcool. Le tétrabromure formé ne tarde pas à précipiter.

Ce tétrabromure est toujours imprégné d'une substance huileuse qui gêne considérablement l'essorage, diminue le pouvoir rotatoire du corps et ne permet la formation des cristaux qu'après de nombreuses cristallisations (en général il en faut 6). J'ai cherché en modifiant la technique ci-dessus à supprimer ou du moins à diminuer considérablement ces parties huileuses.

Voici comment j'opère : dans 4 volumes d'alcool absolu, j'ajoute par très petites quantités 0 volume 7 de brome pur et desséché. Si l'on a soin de faire cette addition très lentement et de maintenir le récipient contenant l'alcool dans de l'eau froide, l'élévation de température est peu importante et l'on peut presque immédiatement mêler les 4 volumes d'éther anhydre. On ajoute ensuite les carbures jusqu'à décoloration.

Comme précédemment on verse le contenu du flacon dans un grand cristallisoir pour favoriser l'évaporation. Les cristaux formés sont très faciles à essorer.

Voici quelques détails complémentaires sur ces deux méthodes.

Le tétrabromure brut obtenu par le procédé Wallach a été essoré 4 heures à la trompe : (10 centimètres cubes de limonène ont donné 10 grammes de produit brut).

Après une cristallisation dans l'alcool absolu, j'ai obtenu pour le pouvoir rotatoire dans le chloroforme $[\alpha]_D = 63^{\circ}11$.

(1) O. WALLACH et CONRADY, *Ann. Chem.*, t. 252, p. 145, 1886.

Après 4 cristallisations dans le même solvant, j'ai atteint $73^{\circ}78'$.

Le tétrabromure brut obtenu par le deuxième procédé indiqué a été essoré 5 minutes environ.

Dix centimètres cubes de limonène ont donné 1 gr. 250 de produit. Après une seule cristallisation dans l'alcool absolu, j'obtins $[\alpha]_D = 74^{\circ}5$.

Malgré ses inconvénients, le procédé Wallach étant supérieur comme rendement en tétrabromure brut, je l'ai appliqué sur la portion $70-75$ degrés. J'ai eu beaucoup de peine à séparer la partie huileuse. Après deux cristallisations dans l'alcool absolu, on a :

Poids du produit	0,9985 en 20 cc. CHCl_3
Déviation sous 2 décimètres..	$6^{\circ}22'$, d'où $[\alpha]_D = 63^{\circ}7$

Après 3 cristallisations, j'obtins :

Poids du produit.....	0,9543 en 20 cc. CHCl_3
Déviation sous 2 décimètres..	$6^{\circ}52'$, d'où $[\alpha]_D = 72^{\circ}$

Pris isolément ou mêlés entre eux à parties égales ces tétrabromures fondent à :

102-103°	(Tube capillaire)
104-105°	(Bloc Maquenne)

Ces essais indiquent la présence de limonène actif, dextrogyre dans la portion $70-75$ degrés. En effet, Wallach a indiqué pour point de fusion du tétrabromure actif 104° , et pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 73^{\circ}3$.

Essais sur les portions passant de 75° à 100°

De 75 à 100° leur densité augmente et leur pouvoir rotatoire diminue à mesure que le point d'ébullition augmente.

Elles semblent constituées par un mélange de limonène libre et de son chlorhydrate tenant en solution du monochlorhydrate solide de pinène.

La proportion de limonène libre diminue de plus en plus à mesure qu'augmente celle du chlorhydrate solide. Cet enrichissement en chlore est d'ailleurs mis en évidence par les dosages suivants :

Fraction	ρ_D	Subst.	ClAg	Cl %
75-80°	69°30'	0 gr. 7010	0 gr. 1886	6,65
80-85°	50°50'	0 gr. 4971	0 gr. 2208	10,98
85-90°	40°12'	0 gr. 8318	0 gr. 3920	11,65
90-95°	21°32'	0 gr. 3154	0 gr. 2175	17,05
95-100°	25°50'	0 gr. 3462	0 gr. 2805	20,03

Rappelons que $C^{10}H^{16}, ClH$ contient 20,57 pour 100 de chlore.

Les portions 80-85° et 85-90° ne contenant que la moitié du chlore théorique ont été mêlées et j'ai essayé par des rectifications à la pression ordinaire d'obtenir une portion riche en chlorhydrate. Je n'y ai guère réussi car la plus forte densité obtenue a été de 0,9514.

Voici les fractions isolées :

176-179°	$D_{18} = 0,8839$	$\rho_D = 53°50'$
179-182°	0,8909	50°50'
182-185°	0,9051	44°20'
Au dessus de 185°	0,9514	(2 gr. 50 à peine)

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ces fractions ; M. Delépine a donné à leur sujet quelques indications dans son mémoire de 1924 (1). Il avait choisi un chlorhydrate bouillant à 80-85° sous 12 millimètres, obtenu à partir d'une essence d'Alep. Après de nombreuses manipulations dont je donnerai les détails plus loin, M. Delépine avait montré la présence d'éther de fenchols.

Essais sur la portion 90-95° à 17 pour 100 de Cl

J'ai traité cette portion par la soude alcoolique à chaud. Dans ces conditions les chlorhydrates de limonène ou de

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 35, p. 1480, 1924.

camphène perdent facilement leur acide, tandis que celui de pinène est beaucoup moins décomposé.

D'autre part, il était intéressant de connaître si les deux constituants du chlorhydrate solide (éthers bornylique et isobornylique) se trouvaient toujours dans le même rapport; pour cela j'ai employé une méthode indiquée par Bouchardat (1) basée sur ce fait que l'acétate de potassium décompose le chlorhydrate d'isobornyle en camphène et n'attaque pas le chlorhydrate de bornyle.

J'ai soumis pendant trois heures à l'action de la soude alcoolique (Na 2 gr., alcool à 95° 20 gr.) contenue dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffé au bain-marie bouillant 1 gr. 0629 de la portion 90-95 degrés.

Après refroidissement, j'ai lavé cette masse à l'eau. Cette eau, débarrassée des produits huileux par repos prolongé, a été filtrée et traitée par l'azotate d'argent; j'ai pu recueillir 0 gr. 4885 de chlorure d'argent représentant 11 gr. 36 de chlore pour 100 grammes de produit. La décomposition a donc atteint 66,8 pour 100; le produit initial devait certainement contenir du chlorure solide.

Voyons dans quelle proportion y entrait le chlorure d'isobornyle.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, j'ai placé 1 gr. 0376 de produit initial (90°-95°) avec 2 grammes d'acétate de potassium dissous dans 20 grammes d'alcool à 95 degrés. J'ai chauffé trois heures au bain-marie. Le chlore passé à l'état de chlorure de potassium a fourni seulement 0 gr. 043 de chlorure d'argent correspondant à 1 gr. 02 pour 100 de chlore, ce qui représente une proportion de 4,96 pour 100 de chlorure d'isobornyle décomposé. On est ainsi amené à penser que cette fraction contient un chlorhydrate décomposable par l'acétate de potassium, un autre par la potasse alcoolique et un troisième qui résiste — dans les conditions de l'expérience, bien entendu.

Essais sur la portion 100-105°

Cette fraction importante à pouvoir rotatoire élevé, 51°3', possède la composition d'un monochlorhydrate (trouvé Cl pour 100: 19,98). Après un traitement de trois heures par la soude alcoolique de la même façon qu'il a été indiqué précédemment (page 70), les eaux de lavage donnèrent 0 gr. 4283 de ClAg pour 1 gr. 191 de produit mis en œuvre. Ce qui correspond à 8 gr. pour 100 de chlore mis en liberté. Ce nombre n'a pas changé après trente heures.

Enfin dans le traitement à l'acétate de potassium (page 70) la quantité de chlore mis en liberté a été de 9,05 pour 100. Ces chiffres permettent de conclure que le produit contient près de 50 pour 100 de monochlorhydrate décomposable par l'acétate de potassium ou la soude alcoolique et 50 pour 100 d'un monochlorhydrate plus résistant ; l'expérience suivante a montré que c'était, au moins en partie, du chlorure de bornyle.

Pour mieux étudier la réaction, j'ai opéré sur une quantité beaucoup plus importante de produit (68 grammes). Après trois heures de traitement par la soude alcoolique, j'ai entraîné par la vapeur d'eau les produits mis en liberté. Après les avoir décantés, desséchés puis rectifiés à plusieurs reprises dans le vide sous la pression de 15 millimètres, j'ai obtenu les fractions suivantes :

77-80°	9 gr.	$\rho_D = 1^{\circ}26'$
80-82°	13 —	67°12'
82-85°	5 —	39°44'
85-95°	4 —	21°6'

J'ai de plus séparé 7 grammes d'un corps solide que j'ai caractérisé comme monochlorhydrate de pinène, par son point de fusion à 120° pris seul ou mêlé avec une même quantité d'un échantillon de ce corps. Son pouvoir rotatoire est de : $[\alpha]_D = 37^{\circ}37'$.

Les 13 grammes de la portion 80-82° furent de nouveau distillés à la pression ordinaire et j'ai pu séparer 10 centi-

mètres cubes ou 8 gr. 50 de produit passant entre 174-177 degrés.

J'en ai fait le tétrabromure par le procédé de Wallach déjà indiqué (p. 67) et ai obtenu 10 grammes de dérivé bromé brut. Après deux cristallisations dans l'alcool absolu, le produit fondait à 96 degrés. Il était fortement dextrogyre.

Poids du produit 0,8155 en 20 cc. de CHCl_3
Déviation observée . . . 4°54'; d'où $[\alpha]_D = 60^\circ$

Après quatre cristallisations, il fondait à 100-105 degrés.

Poids du produit 0,1565 en 20 cc. de CHCl_3
Déviation observée . . . 1°6'; $[\alpha]_D = 70^\circ 3$

La fraction 80-82° contenait donc du limonène et partant, le chlorhydrate liquide Eb. 100-105°, qui l'avait fourni, contenait du chlorhydrate de limonène. Les autres portions 77-80°, 82°-85°, 85-95° furent distillées aussi sous la pression atmosphérique; chacune d'entre elles fournit une fraction principale passant de 180 à 190 degrés. Ce point d'ébullition étant proche de celui du terpinolène j'ai essayé de caractériser ce corps en faisant le tétrabromure. La technique est un peu différente de celle employée dans le cas du limonène. Voici comment j'ai opéré : 8 centimètres cubes de la portion 180-190° furent mêlés avec 8 centimètres cubes d'alcool amylique et 6 centimètres cubes d'éther anhydre.

On incorpore le brome très lentement jusqu'à coloration persistante. On fait évaporer. J'ai recueilli 0 gr. 50 de tétrabromure brut qui après deux cristallisations fond à 115-116 degrés. Cette température est donnée par les auteurs pour être le point de fusion du tétrabromure de terpinolène. Il y aurait donc eu, à côté du chlorhydrate de limonène, une certaine proportion d'un chlorhydrate générateur de terpinolène.

Essais sur la portion 105-110°

Cette portion est déjà caractérisée par

$D_{18} = 0,9855$, $\rho_D = 62^\circ 30'$, $P = 88$ grammes

Par son poids c'est la plus importante.

Un dosage de chlore m'a donné :

Poids du produit.... 0,2174

Poids du AgCl..... 0,1832, d'où Cl %, 20,83

Valeur très voisine du chiffre théorique, 20,57, mais cependant un peu plus forte.

L'action de la soude alcoolique provoque une importante décomposition. Deux dosages ont accusé respectivement 13,2 et 13,7 pour 100 de chlore libéré ; d'après ces chiffres la proportion de chlorhydrate non décomposé s'élève à 33 pour 100 environ. La grande quantité de produit décomposé, l'odeur fortement citronnée des carbures mis en liberté dans la réaction, et le fort pouvoir rotatoire de cette fraction, m'ont fait penser qu'elle contenait aussi beaucoup de chlorhydrate de limonène. On aurait pu, comme précédemment, le caractériser en le décomposant par la soude alcoolique. J'ai préféré le soumettre à la chlorhydratation dans des conditions telles qu'il se transformât en dichlorhydrate de dipentène, et le déchlorhydrater pour le chlorhydrater dans ces mêmes conditions (acide acétique).

Premier essai. — J'ai dissous 25 grammes de produit dans un demi-volume d'acide acétique et j'ai soumis le tout à l'action de l'acide chlorhydrique sec. J'ai lavé ensuite plusieurs fois la masse pour éliminer l'excès d'acide. La partie huileuse recueillie n'a pas tardé à cristalliser.

Deuxième essai. — J'ai traité 25 grammes de produit par le procédé de Reychler au phénate de potassium (page 62).

Les carbures liquides mis en liberté furent dissous dans l'acide acétique et soumis à la chlorhydratation. Après lavages répétés, la portion huileuse ne cristallisa pas à la température du laboratoire, mais placée sur la fenêtre (température + 8°) elle donna des cristaux imprégnés d'un peu d'huile.

Les cristaux provenant de ces opérations furent purifiés par deux cristallisations successives dans l'alcool méthylique. Ils sont inactifs sur la lumière polarisée. Ils fondent à 49°.

Si on les mélange à parties égales avec un échantillon de dichlorhydrate de dipentène pur, leur point de fusion ne varie pas. Si on les mélange dans les mêmes conditions avec du dichlorhydrate de terpinène provenant du crithmène, la fusion se produit à 25 degrés.

Un dosage de chlore donne :

Poids du produit..... 0 gr. 2132
Poids de ClAg..... 0 gr. 2963 d'où 34 gr. 36 % de Chlore

C'est donc bien du dichlorhydrate de dipentène (*trans*) et la portion 100-105° contenait bien aussi du chlorhydrate de limonène.

Le dichlorhydrate obtenu en chlorhydratant le chlorhydrate liquide en solution acétique ne saurait provenir de monochlorhydrate de pinène, car comme l'a démontré Berthelot le premier, une fois formé, celui-ci ne fixe plus d'acide chlorhydrique.

Essais sur la portion 110-115°

$\rho_D = 64^{\circ}50'$ $D_{18} = 0,9868$ $P = 33$ gr.

Un dosage de chlore donne :

Poids du produit.... 0 gr. 3093
Poids de ClAg 0 gr. 2636, d'où 21 gr. 07 % de Cl

Cette teneur en chlore plus importante que le chiffre théorique peut provenir d'une petite quantité de dichlorhydrate ; je n'ai cependant pas pu l'isoler. Si on traite le liquide par la soude alcoolique comme précédemment la décomposition est importante.

Poids du produit. 42 gr. 5790
Poids de ClAg... 4 gr. 7404, soit 13 gr. 76 % de chlore libéré

Les carbures mis en liberté sentaient le citron; ils avaient

$\rho_D = 66^{\circ}50'$ $D_{18} = 0,8682$

J'ai pu aisément caractériser le limonène par formation de tétrabromure par les méthodes déjà indiquées.

Essais divers opérés sur différentes fractions

I. — *Indice d'iode*

J'ai voulu me rendre compte du degré de saturation des chlorhydrates issus du pinène en m'adressant à leurs indices d'iode. Pour cela j'ai dosé l'iode en excès suivant une méthode indiquée par M. J. Bougault (1). On sait, d'après les expériences de ce savant, qu'en milieu alcoolique une molécule d'antipyrine correspond à une molécule d'iode d'où :

$$1 \text{ gramme d'antipyrine} = 1 \text{ gr. } 351 \text{ d'iode}$$

On prépare les solutions suivantes :

{ Iode chimiquement pur.....	1 gr. 351
{ Alcool à 95°..... Q.S.p.	100 cc.
{ Bichlorure de mercure.....	2 gr. 50
{ Alcool à 95°..... Q.S.p.	100 cc.
{ Antipyrine.....	1 gramme.
{ Alcool à 95°..... Q.S.p.	100 cc.

On pèse avec soin le corps à étudier. On y ajoute 20 centimètres cubes de la solution iodée et 20 centimètres cubes de la solution mercurique. Après quatre heures de repos dans un endroit sombre on ajoute goutte à goutte de la solution d'antipyrine jusqu'à décoloration complète de la liqueur.

Voici les chiffres obtenus :

Pour l'essence d'Alep $\rho = 41^{\circ}$

Poids du produit.....	0 gr. 0729	} Indice = 357,4
Iode absorbé.....	0 gr. 26061	

Pour la portion 100-105°, teneur en chlore 19 gr. 98 pour 100.

Poids du produit.....	0 gr. 207	} Indice = 89,2
Iode absorbé.....	0 gr. 184764	

(1) J. BOUGAULT, *Journ. pharm. et chim.* [6], t. 7, p. 161, 1898.

Pour la portion 80-82° (procédé Barbier), 18 gr. 66 pour 100 de chlore.

Poids du produit	0 gr. 3883	} Indice = 15,9
Iode absorbé	0 gr. 06201	

Pour le dichlorhydrate de dipentène (*trans*).

Poids du produit	0 gr. 1018	} Indice = 1,4
Iode absorbé	0 gr. 00142	

Berthelot dans son mémoire de 1854 donne une réaction pour reconnaître la présence de la forme solide dans le chlorhydrate liquide de pinène. Selon cet auteur, l'acide azotique fumant n'attaque que le produit liquide.

J'ai pris 5 grammes de la portion 100-105° ; j'y ai mêlé par très petites quantités (car la réaction est très vive) 10 grammes d'acide azotique fumant. Après trois heures de contact j'ai lavé la masse à plusieurs reprises avec de l'eau et j'ai pu recueillir 6 grammes d'un corps fortement poisseux à odeur nitrée. J'ai essayé en vain par des cristallisations dans l'alcool absolu d'obtenir un corps ayant un peu l'aspect de monochlorhydrate solide. Traitée dans les mêmes conditions la portion 80-82° (procédé Barbier) ne donne à aucun moment du solide. Nous verrons plus loin que j'ai pu cependant par décomposition y caractériser du camphène. Par évaporation spontanée de 5 centimètres cubes de ces deux chlorhydrates, la portion 100-105° abandonne des cristaux ayant le point de fusion et l'aspect du monochlorhydrate solide ; tandis que la portion 80-82° laisse des cristaux micacés, inactifs, de dichlorhydrate de dipentène. Riban dans son mémoire de 1875 dit cependant que par évaporation du liquide en obtient toujours du dichlorhydrate.

La portion 100-105° distillée à la pression normale passe entre 193 et 200° ; elle se décompose partiellement.

Dix grammes de produit ont donné un dégagement d'acide chlorhydrique capable de saturer 72 cent. cub. de NaOH N/4. L'altération atteint donc la proportion de 3,19 pour 100.

**Essais de caractérisation faits sur les liquides
obtenus dans la troisième expérience de chlorhydratation
(procédé Barbier)**

J'ai examiné en bloc les fractions secondaires par leur importance et étudié plus attentivement la portion 80-82°.

I. — Portion 77°-80°

Un dosage de chlore a donné :

Poids du produit..... 0 gr. 2982
— de AgCl..... 0 gr. 1800, d'où 15 gr. % de chlore

Dix grammes de cette fraction ont été mêlés avec

26 gr.	portion 82-84°	$D_{19} = 0,9825$	$\rho_D = 18^{\circ}24'$
14 —	— 84-87°	0,9831	17°10'
6 —	— 87-90°	0,9842	13°20'
13 —	— 90-95°	0,9821	9°6'

Toutes ces fractions n'abandonnent pas de cristaux dans la neige carbonique. Les 69 grammes avaient : $D_{17} = 0,9855$, $\rho_D = 14^{\circ}40'$; ils ont été traités par le procédé Rey-chler déjà décrit (page 62) pour libérer les carbures. Après rectifications nombreuses avec une colonne Vigreux sous la pression de 25 millimètres, j'ai isolé les portions suivantes :

50-53°	$\rho_D = 63^{\circ}10'$	70-75°	$\rho_D = 13^{\circ}30'$
53-55°	58°24'	75-80°	8°
55-60°	60°	80-85°	10°36'
60-65°	quelques gouttes	85-90°	20°
65-70°	—		

Mes essais ont porté sur les fractions

50-53° 53-55° 70-75°

les autres portions, étant trop minimes, ont été laissées de côté.

Fraction 50-53°. — J'ai été frappé par son point d'ébullition (158-162°) sous la pression normale ; car le camphène passe précisément de 159 à 161 degrés. Pour caractériser ce corps j'ai essayé tout d'abord de l'isoler par distillation ; j'obtins dans les parties froides de l'appareil un commencement de cristallisation. L'opération a été poussée jusqu'à ce que j'aie pu recueillir 3 gr. 50 d'une masse semi-fluide sur laquelle la réaction de Bertram et Walbaum (1) a été pratiquée. Pour cela, on fait le mélange suivant :

Portion 50-53°.....	1 partie	ou 3 gr. 50
Acide acétique cristallisé....	2 p. $\frac{1}{2}$	ou 8 gr. 25
SO ⁴ H ² à 50 %	0 p. 1	ou 0 gr. 35

Le tout a été chauffé pendant trois heures à la température de 50-60 degrés. Après refroidissement la masse est lavée, puis soumise pendant une heure au bain-marie bouillant avec de la potasse alcoolique. L'entraînement à la vapeur des produits saponifiés montre une masse cristalline qui après deux cristallisations dans l'éther de pétrole a l'odeur de l'isobornéol et fond comme celui-ci à 210-211 degrés. Ce point de fusion ne varie pas lorsque ce corps est mêlé à un échantillon d'isobornéol pur.

Fraction 53-55°. — Elle passe à la distillation de 159° à 169°, mais la presque totalité passe comme précédemment de 159 à 162 degrés.

J'ai dissous 0 gr. 9260 de ce produit dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu et j'en ai déterminé la dispersion rotatoire (2 décimètres).

Valeurs de λ	589	579	546	492	436
Déviation observées.	6°	6°62'	7°60'	9°	13°75'
Dispersion	1	1,103	1,26	1,50	2,29

Ces différentes valeurs caractérisent un camphène actif. M. Darmois donne pour ce corps $436/589 = 2,227$.

L'existence du camphène dans les produits résultant de la décomposition par le phénate alcalin des portions étudiées

(1) BERTRAM et WALBAUM, *J. für prakt. Chem.* [2], t. 49, p. 1.

montre dans celles-ci la présence de chlorhydrate solide de pinène non décelable par la réaction de Berthelot à l'acide azotique fumant.

Portion 70-75°. — Par distillation à feu nu on en sépare deux fractions : l'une passant de 175 à 180°, l'autre de 180 à 189°; 175-178° représentent, selon Wallach (1), le point d'ébullition du dipentène. Pour le caractériser, j'ai soumis à la bromuration cette première portion, suivant la technique donnée par cet auteur à l'occasion du limonène.

Les cristaux obtenus fondent après une cristallisation dans l'alcool absolu à 124-125°, ce qui correspond aux chiffres donnés par Wallach pour le tétrabromure de dipentène.

La fraction 180-189° a été également soumise à la bromuration en présence d'alcool amylique suivant la technique déjà décrite (page 67); le tétrabromure de terpinolène obtenu fond à 115-116° après deux cristallisations dans l'alcool méthylique.

Essais sur la portion 80-82°

C'est la plus importante de beaucoup (273 grammes).

$$D_{19} = 0,9677 \qquad \rho_D = 9046'$$

Un dosage de chlore donne :

Poids du produit..	0 gr. 4651
— de ClAg....	0 gr. 3605, d'où 19 gr. 16 % de Cl

Cette fraction est donc très riche en monochlorhydrate. Contrairement au produit correspondant obtenu par l'autre procédé de chlorhydratation, celui-ci ne subit qu'une décomposition très faible par action de la soude et l'acétate de potassium alcooliques.

Cette portion se décompose légèrement au voisinage de son point d'ébullition 197-200° (surtout 197°). Ainsi 10

(1) O. WALLACH, *Ann. der Chem.*, t. 245, p. 197.

grammes de produit distillé ont dégagé une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à la décomposition de 2,5 pour 100 de chlorhydrate. De même l'aniline au voisinage de son point d'ébullition le décompose moins profondément que le procédé Reychler. Par l'aniline les carbures récupérés ont :

$\rho_D = 11^{\circ}30$; $D_{19} = 0,9292$; $E_b = 180$; chlore 12 gr. 4 %.

Par le procédé au phénate ces mêmes carbures ont :

$\rho_D = 23^{\circ}30$; $D_{19} = 0,8825$; $E_b = \text{déb. à } 170$; chlore 4,73 %.

Ces résultats montrent que le chlore de cette fraction est solidement combiné.

Caractérisation du chlorure de fenchyle

Pour cela j'ai transformé le chlorure de fenchyle en fenchol par oxydation du magnésien. Cet alcool a été transformé en cétone, laquelle à son tour fut réduite en fenchonoxime. Pour obtenir le complexe magnésien $C^{10}H^{12}MgCl$ j'ai suivi la technique indiquée par Barbier et Grignard (1) et modifiée par Vavon et Berton (2). Dans un grand ballon bien sec surmonté d'un réfrigérant à reflux et placé sur l'agitateur électrique, j'ai introduit $1/4$ d'atome de magnésium décapé et $1/6^e$ de molécule de bromure d'éthyle. Quand la réaction est amorcée on fait tomber goutte à goutte une solution de $1/4$ de molécule de chlorhydrate liquide (43 grammes) dans 90 grammes d'éther anhydre. Le ballon a été agité pendant quatre jours, et pour éviter l'action de l'air, il a été traversé par un courant d'hydrogène sec. L'élévation de température fut très faible, et après ce temps, une grande quantité de magnésium resta inattaquée. L'oxydation a été réalisée par un courant d'oxygène sec traversant la masse main-

(1) Ph. BARBIER et V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* [3], t. **31**, p. 951, 1904. *Idem* [4], t. **7**, p. 342, 1910.

(2) VAVON et BERTON, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **33**, p. 159, 1923.

tenue constamment agitée. Le magnésien fut décomposé par l'eau froide en s'échauffant à peine. On chassa l'éther et fit un entraînement par la vapeur d'eau, 17 grammes de produit ayant $\rho_D = -4^{\circ} 20'$ et $D_{18} = 0,9103$ furent recueillis.

Soumis à deux rectifications sous pression normale ils donnèrent 5 grammes passant à $170-175^{\circ}$ avec $\rho_D = 1^{\circ} 30'$, puis 11 grammes passant à $190-205^{\circ}$, avec $\rho_D = 2^{\circ} 50'$. La fraction $190-205^{\circ}$ fut oxydée suivant le procédé de Montgolfier (1). A cet effet on place dans un ballon à long col surmonté d'un réfrigérant à reflux 16 gr. 50 d'acide azotique ordinaire et 16 gr. 50 d'acide fumant. On introduit par petites portions en l'espace d'une demi-heure les 11 grammes de la fraction $190-205$. Quand la réaction s'est calmée, on chauffe pendant deux heures au bain-marie bouillant. Ce chauffage n'offre pas d'inconvénient, la fenchone étant fort peu attaquable dans ces conditions (2).

J'ai essayé de précipiter les produits d'oxydation par addition de 200 centimètres cubes d'eau ; j'ai obtenu une émulsion très stable, même en neutralisant la liqueur par de la lessive de soude. J'ai alors épuisé à trois reprises la masse par de l'éther. Après avoir récupéré l'éther, le produit huileux obtenu fut additionné de lessive de soude qui détermina une coloration rouge et je soumis le tout à un entraînement par la vapeur d'eau. J'ai pu recueillir 3 grammes d'une huile ayant le pouvoir rotatoire suivant :

Poids du produit... 2 gr. 4675 en 20 cc. d'al. abs.

Déviation observée... $10^{\circ} 44'$ sous 2 dm. d'où $[\alpha]_D = 43^{\circ} 4$

Ce fort pouvoir rotatoire à partir d'un alcool à peine actif est presque une preuve de la présence de fenchone. Néanmoins, j'ai fait l'oxime de cette cétone, selon la méthode de Rimini (3) modifiée par M. Delépine (4).

(1) J. DE MONTGOLFIER,, *Ann. Chim. phys.* [5], t. 14, p. 29, 1878.

(2) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, t. 263, p. 129, 1891; t. 284, p. 342, 1895.

(3) E. RIMINI, *Gazz. chim. ital.* [11], t. 26, p. 502, 1896.

(4) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 35, p. 1330, 1924.

Dans un petit ballon à fond rond surmonté d'un réfrigérant à reflux, on a mis :

Cétone.....	3 grammes
Alcool à 95°.....	20 —
Soude en bâtons.....	6 —
Chlorhydrate d'hydroxylamine .	1 gr. 07

J'ai chauffé le tout au bain-marie bouillant pendant trois heures. Après ce temps, il a été ajouté dans ce ballon, trois fois de suite et toutes les trois heures, 1 gr. 07 de chlorhydrate d'hydroxylamine. Lors de la dernière addition de ce sel on a prolongé le chauffage pendant cinq heures. On a ensuite chassé la moitié du volume de l'alcool initial et ajouté 200 centimètres cubes d'eau. Il se forme des cristaux de fenchonoxime que l'on sépare par essorage, lave à l'eau, et dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué au 1/10^e. On filtre sur papier mouillé, la fenchone et les produits secondaires sont retenus. L'oxime est de nouveau reprécipitée par addition d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. J'ai obtenu : 2 gr. 50 de cristaux ayant le pouvoir rotatoire suivant :

Poids du produit..... 0 gr. 9380 en 20 cc. d'alc. abs.
Déviation observée (2 décim.) : 7°10'; $[\alpha]_D = 76^{\circ}4$

Purification de la fenchonoxime. — On dissout toute l'oxime dans 20 centimètres cubes d'alcool à 95° et ajoute à la solution 3 grammes de lessive de soude pour retenir la camphoroxime. On détermine la précipitation de l'oxime fenchylique par 150 centimètres cubes d'eau et on l'essore bien.

Poids du produit..... 0 gr. 357 en 20 cc. alc. abs.
Déviation observée (2 décim.). 4°16'; $[\alpha]_D = 119^{\circ}6$

L'addition de deux gouttes d'acide chlorhydrique augmente la déviation qui passe à 5°24' d'où $[\alpha]_D = 151^{\circ}3$.

Le pouvoir rotatoire est donc devenu 1,27 fois plus fort. Si on se reporte au travail de M. Delépine sur les fencho-

noïximes (1) on conclut que l'on est bien en présence de la β -fenchonoïxime ; pour des produits purs, ce pouvoir rotatoire est de 130° et passe à 160° sous l'influence de ClH .

Camphoroïxime. — La camphoroïxime maintenue en solution par l'alcali a été précipitée par une quantité suffisante d'acide acétique. J'en ai recueilli 0 gr. 350 ayant un pouvoir rotatoire lévogyre.

Poids du produit..... 0 gr. 3253 dans 20 cc. alc. abs.
Déviation observée (2 décim.).. — $0^\circ 38'$, d'où $[\alpha]_D = -19^\circ 5$

Je n'ai pas jugé utile de purifier davantage cette camphoroïxime.

Étude de la portion 110-115°

Nous avons vu que les portions passant de 100° et au-dessus (tableau p. 61) se prenaient en masse en les refroidissant dans le mélange glace + sel. Cette propriété, la grande densité et la faible déviation de ces portions font penser à la présence du dichlorhydrate de dipentène. Un dosage de chlore effectué sur la portion 110-115°, $\rho_D = 1^\circ$ $D_{18} = 1,0418$ montre la très forte proportion de ce corps.

Poids du produit..... 0,4870
— du ClAg 0,6536, d'où 33 gr. 20 % de chlore

Étude des corps solides séparés au cours des rectifications (troisième chlorhydratation)

Je me suis tout d'abord attaché à caractériser les 33 grammes de produit (page 61) provenant des portions de tête.

Après deux cristallisations dans l'alcool un dosage de chlore donne :

Poids du produit..... 0 gr. 3189
— ClAg 0 gr. 3250, d'où 25 gr. 20 %

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 35, p. 1330, 1924.

Cette trop forte proportion de chlore pour un monochlorhydrate, son point de fusion trop bas (110°) sont dus à la présence de dichlorhydrate. Pour éliminer ce dernier corps, j'ai encore effectué trois cristallisations dans le même solvant. Finalement, j'ai eu un corps répondant par son aspect et ses propriétés physiques au monochlorhydrate solide de pinène.

Wallach a signalé depuis longtemps la grande difficulté que l'on rencontre à débarrasser le monochlorhydrate du dichlorhydrate mais, chose curieuse, l'inverse ne semble pas avoir lieu puisqu'après une seule cristallisation d'un échantillon prélevé sur les 260 grammes de cristaux micacés (page 61) un dosage de chlore donne :

Poids du produit.....	0 gr. 2780
— ClAg.....	0 gr. 3743, d'où 33 gr. 30 % de chlore

Ces cristaux absolument inactifs, fondent seuls ou mêlés avec un échantillon de dichlorhydrate de dipentène (*trans*) à 48-49 degrés.

CONCLUSIONS

1° Que l'on opère vers 8-10° (dans la glace) ou à 100°, ou en présence d'alcool à 70°, l'action du gaz chlorhydrique sur le d-pinène α engendre toujours du chlorhydrate solide. (Berthelot disait n'en avoir pu déceler avec son térébenthène à 100 degrés.) Il est toutefois nécessaire dans le dernier cas de se livrer à de laborieuses rectifications.

Dans la chlorhydratation à basse température, les parties liquides rectifiées avec patience fournissent entre 90-95° sous 15 $\frac{m}{m}$ des fractions qui abandonnent du chlorhydrate solide, de sorte que la quantité réelle de ce corps est bien plus grande que celle qu'un simple essorage fournit, même en refroidissant dans le mélange de glace et de sel ;

2° Quand l'alcool est présent, il se forme beaucoup de dichlorhydrate (qui rend liquides les fractions riches en monochlorhydrate), et en tête, il passe une fraction liquide importante, Eb. 80-82°, dans laquelle, après Barbier et Grignard, on a caractérisé le chlorure de fenchyle. Dans les fractions intermédiaires il y a des chlorhydrates de pinène (chlorure de bornyle), de dipentène et de terpinolène ;

3° Les parties liquides dissolvent si aisément le chlorhydrate solide qu'on est presque en droit de soutenir qu'elles en renferment toujours. Par exemple, la fraction chlorure de fenchyle fournit du bornéol après les manipulations convenables ;

4° Dans la chlorhydratation à sec et à basse température il a été trouvé qu'en raison d'une chlorhydratation restée incomplète, le pinène non attaqué avait gardé son pouvoir rotatoire. Il était accompagné de d-limonène très actif qui a été caractérisé par son tétrabromure actif ;

5° Dans les fractions à point d'ébullition élevé des liquides de chlorhydratation à froid on a trouvé un chlorhydrate très dextrogyre dont la déchlorhydratation a fourni du limonène également dextrogyre, tandis que la chlorhydratation le transformait en dichlorhydrate de dipentène. C'était donc un chlorhydrate de d-limonène.

En résumé, l'action du gaz chlorhydrique sur le d-pinène α engendre à côté du chlorhydrate solide (chlorure de bornyle), du chlorure de fenchyle, du chlorhydrate de limonène, du limonène et du dichlorhydrate de dipentène (dans l'alcool à chaud, il y a aussi un peu de chlorhydrate de terpinolène). L'ensemble de ces dernières substances constitue le liquide, si souvent dénommé chlorhydrate liquide.

Vu, bon à imprimer.

Vu,

Le Président de thèse,

Le Doyen,

M. DELÉPINE

M. RADAIS

Vu, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE

Imp. des *Presses Universitaires de France*, Paris. — 1926. — 0596
